SÉRIE A, No 4485
No D'ORDRE : 5332

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean-Claude GILLES
Ingénieur E.N.S.C.P.
Licencié ès Sciences Physiques

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude de la structure et des propriétés de différents oxynitrures et de leurs modes de formation à partir des oxydes métalliques correspondants

3 JUIN 1965

DEUXIÈME THÈSE

3 JUIN 1965

Propositions données par la Faculté

Application de la diffraction des neutrons à l'étude des phénomènes d'ordre en chimie minérale

Soutenues le 1965 devant la Commission d'examen

MM. G. CHAUDRON *Président*

R. HOCART
A. MICHEL
R. COLLONGUES
} *Examinateurs*

SÉRIE A, No 4485
No D'ORDRE : 5332

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean-Claude GILLES
Ingénieur E.N.S.C.P.
Licencié ès Sciences Physiques

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude de la structure et des propriétés de différents oxynitrures et de leurs modes de formation à partir des oxydes réfractaires correspondants

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Application de la diffraction des neutrons à l'étude des phénomènes d'ordre en chimie minérale

Soutenues le 1965 devant la Commission d'examen

MM. G. CHAUDRON — *Président*

R. HOCART
A. MICHEL
R. COLLONGUES — *Examinateurs*

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen . . . . M. ZAMANSKY

MM.	BRELOT	T Analyse supérieure
	PRENANT	T Anatomie et histologie comparée
	GRASSE	T Evolution des êtres organisés
	PREVOST	T Chimie Organique
	WYART	T Minéralo & Cristallo
	TEISSIER	T Zoologie
	MANGENOT	T Biologie végé. (Orsay)
	AUGER	T Physique quantique et relativité
	MONNIER	T Physiologie générale
	PIVETEAU	T Paléontologie
	ROCARD	T Physique ENS
	CARTAN	T Mathématiques ENS
	LAFFITTE N.	T Chimie générale
	COULOMB	T Physique du globe
Mlle	COUSIN	T Biologie animale SPCN
	CHRETIEN	T Chimie minérale
	BOCQUET	T Zoologie
	KASTLER	T Physique ENS
	EPHRUSSI	T Génétique
	RIVIERE	T Géologie SPCN & Sédiment (Orsay)
	GAUTHERET	T Biologie végétale PCB
	LUCAS R.	T Recherches Physiques
	TOHMAS A.	T Biologie cellulaire
	ARNULF	T Optique appliquée
	MORAND	T Physique enseignement
	SOLEILLET	T Physique PCB
	PORTIER	T Mécanique exp. des fluides
	DRACH	T Zoologie
	QUENEY	T Météo & Dynamique atmos.
	GALLIEN	T Embryologie
	EICHORN	T Botanique
	DE CUGNAC	T Biologie végétale SPCN
Mlle	CAUCHOIS	T Chimie physique
	THELLIER	T Physique du globe
	L'HERITIER	T Biologie générale Orsay
	GRIVET	T Radioélectricité Orsay
	PONCIN	T Mécanique générale
	DU BREIL	T Arith.& Théorie des nombres
	QUELET	T Chimie organique
	GAGNIARD	T Géophysique appliquée
	CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire
	CUVILLIER	T Micropaléontologie
	JUNG	T Géologie
	TRILLAT	T Microscopie et diffraction électro.
	WIEMANN	T Chimie organ. & struc.
	JACQUINOT	T Spectroscopie et Physique céleste (Orsay)
	VASSY	T Physique de l'atmosphère
	DESTOUCHES	T Théorie physique
	AMIEL	T Chimie générale
	HOCART	T Minéralo. & Cristalo.
	MATHIEU J. P.	T. Physique optique
	COUTEAUX	T. Cytologie
	MAY	T Zoologie
	CHOQUET	T Théorie des fonctions et topologie
	FELDMANN	T Biologie végétale marine
	GUINIER	T Physique des solides (Orsay)
	JOST	T Physiologie comparée
	FORTET	T Calcul des probabilités et Phys. Mathém.
	SCHWARTZ	T Calcul diff. & Intégral
	CHOUARD	T Physiologie végétale
	MALAVARD	T Aviation (Tech. Aéron.)
	NORMANT	T Synthèse organique
	BENARD	T Chimie minérale
	BUVAT	T Botanique ENS
	DUGUE	T Statistique mathématiques
	SOULAIRAC	T Psychophysiologie
	ULRICH	T Physiologie Vég. Appl.
	MARECHAL	T Optique théor. & appl.
	KIRRMANN	T Théories chimiques
	CHADEFAUD	T Botanique
Mlle	LE BRETON	T Physiol. de la nutrition
	LELONG	T Application de l'analyse à la géométrie
	DEVILLIERS	T Anatomie & Histo compar.
	EHRESMANN	T Topologie algébrique
	FRANCON	T Physique SPCN
	GLANGEAUD	T Géographie phys. & géol.
	GODEMENT	T Mathématiques MGP
	PISOT	T Technique math. de la phys.
	ROCH	T Géologie
	SCHATZMANN	T Astrophysique
	TERMIER	T Géologie générale
	ZAMANSKY	T Mathématiques générales
	LENNUIER	T Physique MGP
	RIZET	T Génétique Orsay
	ROUTHIER	T Géologie appliquée
Mme	TONNELAT	T Physique théorique
	DIXMIER	T Mathématiques MPC
	SOUCHAY	T Chimie générale
	AIGRAIN	T Electrotechnique générale
	BRUSSET	T Chimie systématique
	LEVY M.	T Physique théorique des hautes énergies (Orsay)
Mme	CHADE	T Chimie biologique
Mme	HUREL PY	T Biologie végétale PCB
	PANNETIER	T Chimie générale
	BRUN	T Mécanique des fluides I
	LEDERER	T Chimie biologique (Orsay)
Mme	DUBREIL	T Mathématiques (agrég.)
Mme	LELONG	T Mathématiques II ENS
	BELLAIR	T Géologie SPCN
	COTTE	T Physique électricité
	DUBOIS J. E.	T Chimie organique
	LAMOTTE	T Zoologie ENS
	MICHEL A.	T Chimie minérale Orsay
	OLMER	T Energétique générale
	ROUAULT	T Electricité (Orsay)
	GAUTHIER	T Mécanique appliquée
	BARCHEWITZ	T Chimie physique
	BROSSEL	T Physique atomique
	BUSER	T Physiologie comparée
	CAMUS	T Physiologie végétale
	CASTAING	T Physique II Thermo (Orsay)
	CURIEN	T Minéralo & cristal.
	MOYSE	T Physiologie végétale (Orsay)
Mme	CHARNIAUX-COTTON	T Evolution des êtres organisés
	POSSOMPES	T Zoologie
	PULLMANN	T Chimie quantique
	TEILLAC	T Physique Nucl. & radioactivité (Orsay)
	TONNELAT	T Biol. Physico-chim. (Orsay)
	VILLE	T Econométrie
	WILLEMART	T Chimie PCB
	DODE	T Chimie (Orsay)
	FREYMANN	T Recherches physiques
	GUINOCHET	T Biologie végétale SPCN (Orsay)
	ROLLET	T Chimie minérale
Mlle	JOSIEN	T Chimie SPCN
	CHEVALLEY	T Géométrie algéb. et théorie des groupes
	ARNOULT	T Electronique Orsay
	CHAPELLE	T Physique I (Orsay)
	DELANGE	T Mathématiques I (Orsay)
	DENY	T Mathématiques générales (Orsay)
	GERMAIN	T Mécanique théorique des fluides
	LUCAS	T Géologie
	ALLARD	T Chimie physique
	BERTHELOT	T Physique des particules fondamentales (Orsay)
	BRICARD	T Météor. et physique de l'atmosphère
Mme	ALBE FESSARD	T Psycho. physio.
	FRIEDEL	T Physique des solides (Orsay)
	JULIA M.	T Etudes des moléculaires complexes
	LENDER	T Biologie animale SPCN (Orsay)
	MAGAT	T Physico chimie des radioéléments
Mlle	QUINTIN	T Electrochimie
	MONOD	T Chimie du métabolisme
	BENOIT	T-Physio. animale (Orsay)
	DE POSSEL	T Analyse numérique
	CHARLOT	T Chimie analytique
	LEMEE	T Ecologie végétale (Orsay)
	GUERIN	T Chimie MPC (Orsay)
	CHATELET	T Chimie PCB
	JEAN	T Physio. nucléaire (Orsay)
	MATTLER	T Physique SPCN
	BERGERARD	T Zoologie (Orsay)
	BERTEIN	T Electronique (Orsay)
	BOUISSIERES	T Radiochimie
Mme	COUTURE	T Thermo. et méca. physique
	ELLEMBERGER	T Géologie des grandes régions du globe (Orsay)
	FRANC	T Biologie animale PCB
	SCHNELL	Botanique tropicale
	STLKOWSKI	T Physiologie végétale
	ACHER	T Chimie biologique
	BAUDOIN	T Biologie animale PCB
	BEAUMONT	Biologie animale SPCN
	BLAMONT	Géophysique ionosphère
	BOUREAU	T Botanique
	CURIE D.	Physique MGP
	DURAND DELGA	T Géologie
	FREON	T Chimie organique (Orsay)
	HELLER	T Physiologie végétale
	TORTRAT	T Calcul des probabilités
	CAILLEUX	T Géologie SPCN
	MAGNAN	Physique électricité
	DAUDEL	T Mécanique ondulatoire appli. à la Chimie Théor. & à la Phys. Nucléaire.
Mlle	FOURCROY	Biologie végétale SPCN
Mme	CHOQUET BRUHAT	Mécanique analytique et méca. céleste
Mlle	VEIL	T Physiologie générale
	LWOFF	T Microbiologie
	SIESTRUNCK	T Méca. phys. & expérimentale
	LACOMBE	T Métallurgie des métaux nucléaires (Orsay)
	BROCHARD	T Physique PCB (Orsay)
	CABANNES	T Mécanique générale
	LESIEUR	T Math. I (Orsay)
	MAZET	T Méca. générale (Orsay)
	CAIRE	Géographie physique et géo. dynamique
	COMOLET	Méca. des fluides
	CORABOEUF	T Physiologie animale (Orsay)
	DELLOUE	T Physique de l'atmosphère
	GORENFLOT	Botanique II (Orsay)
	HOUILLON	Biologie animale PCB
	JULLIEN J.	Chimie SPCN (Orsay)
	MALGRANGE	T Technique Math. de la physique (Orsay)
	OLIVIER	Antropologie
	NOZERAN	T Botanique II (Orsay)
	BLANC-LAPIERRE	T Physique ENS (Orsay)
	CHEVAUGEON	T Botanique (Orsay)
	KAHANE	T Mathématiques (Orsay)
	SAMUEL	T Mathématiques ENS féminines
	KOURGANOFF	T Astronomie (Orsay)
	THIRY	T Méca. céleste
	ABELES	Physique SPCN
	AMAT	T Physique PCB
	AUBOIN	T Géologie
Mme	BENOIT-GUEUTAL	T Physique nucléaire et radioactivité (Orsay)
	BOUGIS	Biologie marine Villefranche/mer
	BRUHAT	T Math. MPC
	BRUNN	T Géologie historique (Orsay)
	CHABBAL	T Physique MGP (Orsay)
	DEHEUVELS	T Math. appl.
	D'ESPAGNAT	T Physique théorique (Orsay)
	FURON	T Géologie SPCN
Mme	GANS	T Génétique
	GENEVES	Biologie végétale PCB
	GUILBERT	Physique CUS Orléans
	HUPE	T Pétrographie
	HOLLANDE	T Biologie générale
	LIONS	T Analyse numérique
	MAITTE	T Chimie SPCN
	MEYER	Physique propédeutique
	PANIGEL	Biologie générale
	RAVIER	Pétrographie
	ROSEAU	T Méca. théorique des fluides
	ROUBINE	Electronique
	SILBER	T Chimie PCB
	UEBERSFELD	T Electronique
	YVON	T Théories physiques
	HERVE	T Mathématiques
	NERON	T Math. MPC (Orsay)
Mme	PECKER WIMEL	T Astrophysique
	BALKANSKY	Physique MPC
	LE CORRE	T Electricité
	DELCROIX	T Physique théorique (Orsay)
	GOURDIN	Physique théorique des hautes énergies (Orsay)
	LEHMANN	T Phys. Exp. des hautes énergies
	NATAF	T Physique nucléaire et radioactivité (Orsay)
	ECHALIER	Biologie animale PCB
	BARRAUD	Physiologie cellulaire
	LIORET	Physiologie végétale (Orsay)
	DARS	Géologie structurale et Géologie appliquée
	CAMEFORT	T Botanique (agrégation)
	VICHNIEWSKY	T Mécanique industrielle
	BLAQUIERE	Electronique (Orsay)
	ARNOUS	T Physique théorique
	TATIBOUET	Chimie (CSU Orléans)
	MALLIAVIN	T Mathématiques propd. (Orsay)
	GAUDEMAR	Chimie propd.
	PEREZ Y JORBA	Physique Exp. des hautes énergies (Orsay)
	DAVID	T Chimie (agrégation Orsay)
	BROUSSE	T Mécanique théorique
	ROSCH	T Astronomie
	GUY	T Physique expérimentale
	LAZARD	Math. MPC
	MOREL Ph.	Physique MPC
	ARSAC	Programmation
	LEFEBVRE	Chimie MPC
	CHAPEVILLE	Biochimie
	BENOIT	Physique CPEM
	RIO	Chimie CPEM
	JAUZEIN	Géologie ENS
	PREVOST G.	BV CPEM
	FAVARD P.	BA CPEM
	VILKAS	Chimie CPEM
Mlle	FICINI	Chimie CPEM
	LEQUEUX	Astronomie
	COHEN TANNOUDJI	Physique MPC
	TAVERNIER	Physique CPEM
Mme	ROIZEN	Physique CPEM
	DURAND M.	BA SPCN
	PASCAUD	Physiologie
Mme	PETIT	BA CPEN
	BROUSSE	Géologie (Orsay)
	CAGNIAC	Physique agrégation (Orsay)
	LEBERRE	Zoologie (Orsay)
	SCHEFFER	Microbiologie (Orsay)
	de GENNES	Physique des solides (Orsay)
	RUOU	Physique nucléaires exp. (Orsay)
	CLAUSER	Chimie biologique (Orsay)
	CHEVALIER	Physiologie animale (Orsay)
	JANCOVICI	Physique atomique (Orsay)
	FALK-VAIRANT	Physique nucléaire (Orsay)
	FETIZON	Chimie propd. (Orsay)
	CERF	Mathématiques (Orsay)

Secrétaire général . . . R. POULAIN

A MES PARENTS

A MON FRERE

Témoignage d'affection et de reconnaissance

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534911_0110

A Monsieur le Professeur Georges CHAUDRON
Membre de l'Institut

A Monsieur Robert COLLONGUES
Professeur à la Faculté des Sciences de Paris

Respectueuse et profonde gratitude

Nous prions Monsieur le Professeur Georges CHAUDRON, Membre de l'Institut, de bien vouloir trouver ici l'expression de notre vive gratitude pour l'accueil qu'il nous a réservé au Laboratoire de Vitry et l'intérêt qu'il nous a toujours témoigné.

Nous rermercions très vivement Monsieur le Professeur Raymond HOCART et Monsieur le Professeur André MICHEL, Directeur du Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique, qui ont bien voulu accepter de participer à notre Jury de thèse.

Monsieur Robert COLLONGUES, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, a assuré la direction de ce travail. Nous tenons à lui exprimer notre très profonde reconnaissance pour ses précieux conseils, son aide patiente et efficace et l'attention qu'il n'a cessé d'apporter à notre travail.

Nous tenons à exprimer nos remerciements à Monsieur Pierre TARTE, Chargé de Cours Associé à l'Université de Liège, qui a bien voulu effectuer toutes les analyses de spectrométrie infra-rouge de nos échantillons et nous faire bénéficier de son expérience dans ce domaine.

Enfin il nous est agréable de remercier tous nos camarades du Laboratoire de Vitry, en particulier, Mesdemoiselles Anne-Marie LEJUS, Jeanine THERY et Francine QUEYROUX, avec lesquelles nous avons souvent collaboré.

INTRODUCTION

Jusqu'à la seconde guerre mondiale les oxydes furent pratiquement avec le graphite les seuls réfractaires effectivement utilisés. Ces deux matériaux suffisaient pour la plupart des applications, chacun d'eux ayant son domaine propre. Le graphite était utilisé comme conducteur et employé dans toutes les opérations en atmosphères réductrices ou neutres. Les oxydes étaient utilisés comme isolants et considérés comme inertes dans la plupart des atmosphères courantes.

Au cours des vingt dernières années, le domaine d'application des oxydes réfractaires s'est notablement étendu. D'une part, les températures mises en jeu sont de plus en plus élevées : des composés comme la zircone, autrefois réservés à quelques applications spécialisées sont devenus aujourd'hui des matériaux d'utilisation courante. D'autre part, des conditions de plus en plus dures et variées ont été imposées aux réfractaires dans différentes applications nécessitant la mise en oeuvre de matériaux doués à la fois d'une bonne résistance mécanique et d'une résistance chimique exceptionnelle.

Or, si le comportement des oxydes réfractaires en atmosphères oxydante, réductrice ou carburante est bien connu, peu de travaux ont été consacrés à l'étude de leur réactivité en atmosphère nitrurante. Nos expériences ont montré que plusieurs oxydes réfractaires étaient sensibles à l'action de l'ammoniac, même aux températures modérées. Au cours de cette réaction, des phases nouvelles contenant simultanément de l'oxygène et de l'azote apparaissent.

Nous avons consacré notre travail à l'étude de la formation et des propriétés de ces phases mixtes.

La manière la plus simple d'envisager la formation de telles phases, est la réaction à l'état solide, en atmosphère neutre, entre oxyde et nitrure d'un même métal. Or, si les oxydes réfractaires constituent une famille relativement homogène à liaison essentiellement ionique, les nitrures au contraire possèdent des types de liaisons très divers : métalliques (nitrures de titane et de zirconium), covalents (nitrure d'aluminium). On pouvait donc se demander quels allaient être le type structural et le mode de liaison prédominants dans les phases mixtes.

Nous verrons que les caractéristiques chimiques et structurales de l'oxyde jouent un rôle essentiel sur les propriétés des phases formées. Trois cas sont particulièrement caractéristiques :

- celui du système oxyde-nitrure de titane dans lequel les phases mixtes sont en réalité des solutions solides présentant un certain caractère métallique et possédant la structure des sous-oxydes de titane ;

- celui du système oxyde-nitrure d'aluminium où apparaissent des oxynitrures γ et δ dont les structures sont celles des alumines métastables γ et δ ;

- celui du système oxyde-nitrure de zirconium dans lequel n'apparaît aucune phase intermédiaire.

Une deuxième méthode de préparation des phases mixtes envisagées est l'action de l'ammoniac sur les oxydes. Lorsque l'oxyde est facilement réduit par l'hydrogène en oxyde inférieur ou en métal, l'action de l'ammoniac conduit directement au nitrure. C'est le cas par exemple des oxydes de titane et de vanadium. Au contraire, l'action de l'ammoniac sur les oxydes plus stables non réduits par l'hydrogène en oxydes inférieurs peut conduire à des oxynitrures. C'est ainsi par exemple, qu'au cours de l'action de l'ammoniac sur l'alumine, nous retrouverons les oxynitrures γ et δ déjà rencontrés par réaction dans l'état solide. Par action de l'ammoniac sur la zircone, nous préparerons trois oxynitrures de zirconium.

Ces oxynitrures de zirconium sont des composés nouveaux. Leurs caractéristiques structurales extrêmement intéressantes nous conduiront à envisager la détermination de leur composition et du mode de liaison prédominant dans leurs structures, l'étude de leurs conditions de stabilité et de leurs propriétés essentielles. Grâce à ces données, l'interprétation du mode d'action de l'ammoniac sur la zircone pourra être envisagée.

Enfin l'étude par spectroscopie infra-rouge des oxynitrures préparés d'une part, leur comparaison avec les oxycarbures correspondants d'autre part, nous permettront de donner quelques indications qualitatives sur les modes de liaison dans les phases mixtes étudiées.

L'exposé de notre travail sera divisé en cinq parties :

1/ Préparation et principales caractéristiques structurales des oxydes et des nitrures réfractaires.

2/ Etude des réactions à l'état solide entre oxyde et nitrure d'un même métal.

3/ Etude de l'action de l'ammoniac sur les oxydes réfractaires. Formation d'oxynitrures par réaction solide-gaz.

4/ Etude des propriétés et des structures des oxynitrures de zirconium.

5/ Remarques sur les modes de liaison dans la structure des oxynitrures étudiés.

CHAPITRE I

PRÉPARATION ET PRINCIPALES CARACTÉRISTIQUES STRUCTURALES DES OXYDES ET NITRURES RÉFRACTAIRES

Les réactions dans lesquelles interviennent des solides (solides - solides ou solides - gaz) sont fortement influencées par le mode de préparation de la phase solide. Elles dépendent d'autre part dans une large mesure de ses caractéristiques structurales. Nous nous proposons dans ce premier chapitre de décrire le mode de préparation et de rappeler la structure des oxydes et nitrures réfractaires que nous avons utilisés au cours de notre travail.

A - PREPARATION ET STRUCTURE DES OXYDES REFRACTAIRES

Les oxydes réfractaires constituent une famille relativement homogène de substances caractérisées par la nature fortement ionique des liaisons.

1/ Oxydes d'aluminium, de gallium et de chrome.

La variété stable α de l'oxyde d'aluminium est le corindon qui cristallise dans le système rhomboédrique. Dans la maille qui comprend deux groupements Al_2O_3, les ions oxygène constituent un assemblage hexagonal compact. Les ions Al^{+++} se placent dans les cavités octaédriques de cet assemblage, les cavités tétraédriques demeurant inoccupées. Les paramètres cristallins sont :

$$a = 4,758 \text{ Å} \qquad c = 12,991 \text{ Å}$$

Mais l'oxyde d'aluminium peut aussi exister sous d'autres formes cristallines dont les structures relativement voisines dérivent de la structure spinelle (alumine γ a = 7,95 Å). L'assemblage compact des ions oxygène est cubique alors qu'il est hexagonal dans la structure corindon : les ions aluminium sont répartis dans les sites octaédriques et tétraédriques. Les autres alumines de transition (δ, θ, η ....) se rattachent à l'alumine γ par des déformations plus ou moins importantes. Ces différentes formes de l'alumine peuvent être obtenues :

a) par déshydratation ménagée des hydrates cristallisés d'alumine : on obtient alors les formes η, γ, δ, θ

b) par chauffage à différentes températures de l'alumine amorphe anhydre obtenue par décomposition thermique d'un sel d'aluminium (acétate ou alcoolate)

c) par trempe très brutale de l'alumine fondue. Par exemple par

projection sur une plaque de cuivre refroidie d'alumine fondue au four à plasma, on obtient un dépôt d'alumine δ (1).

Ce dernier mode de préparation suggère que certaines alumines de transition, notamment γ et δ, peuvent être considérées comme des formes de l'alumine stables seulement à hautes températures. L'alumine γ peut en effet être considérée comme un spinelle lacunaire de formule réelle $\square_{1/3}Al_{8/3}O_4$. Cette structure est instable à basse température par suite de la présence d'un très grand nombre de lacunes dans le réseau cationique. Mais les structures de l'alumine γ et de l'alumine δ peuvent être stabilisées par dissolution d'oxydes de métaux bivalents (magnésium, nickel) ou monovalents (lithium) comme l'a montré Anne-Marie Lejus dans son travail de thèse (1). La substitution d'azote à l'oxygène entraîne aussi une diminution du nombre de lacunes cationiques et stabilise les structures γ et δ (oxynitrures γ et δ). Nous rencontrerons dans la suite de notre travail plusieurs exemples de stabilisation de formes métastables des oxydes réalisées grâce à de telles substitutions.

Les différentes variétés de l'oxyde de gallium présentent avec celles de l'alumine de nombreuses analogies. Mais c'est la forme β de l'oxyde Ga_2O_3 (type alumine θ) qui constitue la forme stable de cet oxyde. L'oxyde α type corindon est métastable et contient toujours de l'eau. Cette variété n'apparaît pas par voie sèche. On a signalé enfin l'existence d'une forme γ de type alumine γ, d'une forme de type Tl_2O_3 et d'une forme ε toutes métastables.

Nous avons préparé l'oxyde Ga_2O_3 β par chauffage prolongé à 1000°C à l'air du gallium. Les paramètres cristallins du produit obtenu sont les suivants :

$$a = 5,80\ \text{Å} \qquad b = 3,04\ \text{Å} \qquad c = 12,23\ \text{Å} \qquad \beta = 103°42'$$

valeurs en excellent accord avec celles précédemment déterminées.

L'oxyde de chrome Cr_2O_3 se présente sous une seule forme cristallisée isomorphe du corindon

$$a = 4,954\ \text{Å} \qquad c = 13,584\ \text{Å}$$

2/ Oxydes de germanium, de titane et de zirconium.

Les structures des oxydes de métaux tétravalents dépendent essentiellement de la valeur du rayon du cation (2).

a) *Oxyde de germanium.*

Par suite de la valeur du rayon ionique du germanium intermédiaire entre celui du silicium et celui du titane, l'oxyde de germanium peut présenter une forme quartz et une forme rutile. La forme quartz est la forme couramment obtenue dans les conditions normales de température et de pression. Les paramètres cristallins sont :

$$a = 4,987\ \text{Å} \qquad c = 5,652\ \text{Å}$$

volume rapporté à un groupement GeO_2

$$v = 40,57\ \text{Å}^3$$

Oxyde	Rayon du cation Å	Structure
SiO_2	0,42	quartz
GeO_2	0,53	quartz et rutile
VO_2	0,63	rutile déformée
TiO_2	0,68	rutile
HfO_2	0,78	fluorine déformée
ZrO_2	0,79	fluorine déformée
PrO_2	0,92	fluorine
CeO_2	0,94	fluorine
UO_2	0,97	fluorine
ThO_2	1,02	fluorine

La forme rutile peut être obtenue sous pression (3). On sait en effet que lors d'une transformation à l'état solide l'augmentation de pression favorise la formation de la structure présentant l'indice de coordination le plus élevé. Ici on observe une augmentation de l'indice de coordination de l'oxygène qui passe de 2 pour la forme quartz à 3 pour la forme rutile. Comme nous le verrons dans la suite de ce travail, l'azote, en se substituant à l'oxygène favorise l'établissement de la coordination 3 et stabilise la forme rutile de GeO_2. Les paramètres cristallins sont :

$$a = 4,395 \text{ Å} \qquad c = 2,860 \text{ Å}$$

volume rapporté à un groupement GeO_2

$$v = 27,62 \text{ Å}^3$$

b) *Oxyde de titane.*

L'oxyde de titane cristallise sous la forme rutile. Ses paramètres cristallins sont :

$$a = 4,593 \text{ Å} \qquad c = 2,959 \text{ Å}$$

Par chauffage à température élevée, l'oxyde TiO_2 perd une partie de son oxygène :

$$TiO_{2-\varepsilon} \qquad 0 < \varepsilon < 0,04$$

Les paramètres correspondant à la phase rutile la plus pauvre en oxygène sont :

$$a = 4,603 \text{ Å} \qquad c = 2,960 \text{ Å}$$

On sait d'autre part qu'il existe toute une série d'oxydes inférieurs de formule générale Ti_nO_{2n-1} dont les structures sont les suivantes (4) :

n	formule	structure	paramètres
1	TiO	cubique type NaCl	$TiO_{0,7}$ a = 4,196 Å
		lacunaire	TiO a = 4,182 Å
			$TiO_{1,2}$ a = 4,17 Å
2	Ti_2O_3	rhomboédrique type α Al_2O_3	$TiO_{1,49}$ a = 5,160 Å c = 13,60 Å
			$TiO_{1,50}$ a = 5,155 Å c = 13,61 Å
			$TiO_{1,51}$ a = 5,147 Å c = 13,64 Å
3	Ti_3O_5	monoclinique	a = 9,757 Å b = 3,802 Å c = 9,452 Å β = 93°11'
4	Ti_4O_7		
5	Ti_5O_9	triclinique	a = 5,569 Å b = 7,120 Å c = 8,865 Å α = 97°55' β = 112°34' γ = 108°50'
6	Ti_6O_{11}		
7	Ti_7O_{13}		

Remarque

A côté de l'oxyde de vanadium V_2O_5, il existe une série de sous-oxydes qui présentent des caractéristiques structurales identiques à celles des oxydes de titane (5).

n	formule	structure	paramètres
1	VO	cubique type NaCl	$VO_{0,75}$ a = 4,043 Å
		lacunaire	$VO_{1,00}$ a = 4,09 Å
			$VO_{1,28}$ a = 4,128 Å
2	V_2O_3	rhomboédrique type α Al_2O_3	a = 4,958 Å c = 13,95 Å
3	V_3O_5	monoclinique	a = 9,483 Å b = 5,031 Å c = 9,835 Å β = 138°48'
4	V_4O_7		
5	V_5O_9		
	VO_2	type rutile déformé (monoclinique)	a = 5,743 Å b = 5,031 Å c = 5,375 Å β = 122°37'

L'oxyde V_2O_5 est orthorhombique de paramètres :

$$a = 11,51 \text{ Å} \quad b = 3,559 \text{ Å} \quad c = 4,371 \text{ Å}$$

Nous avons préparé le sesquioxyde V_2O_3 par réduction du pentoxyde V_2O_5 ou du métavanadate d'ammonium par l'hydrogène à 1000°C, et le bioxyde VO_2 par réaction à l'état solide entre V_2O_3 et V_2O_5 à la même température.

c) *Oxyde de zirconium.*

L'oxyde de zirconium ne peut adopter ni la structure rutile car l'ion Zr^{4+} est trop gros ni la structure fluorine car l'ion Zr^{4+} est trop petit. Aussi la forme stable de la zircone possède-t-elle une structure de type fluorine fortement déformée. Le paramètre cristallin de la zircone cubique obtenu par extrapolation est $a_0 = 5,11$ Å. Dans une telle maille, le rayon de l'ion oxygène serait de 1,28 Å. Cette valeur est nettement inférieure à la valeur théorique (1,38 Å) et il est nécessaire d'admettre une forte déformation des ions oxygène. La structure est monoclinique à basse température et quadratique au-dessus de 1050°C. La forme cubique de type fluorine de la zircone ne peut être stabilisée que par création de lacunes dans le réseau anionique augmentant l'espace disponible pour chacun des anions restants. Comme l'a montré Stocker dans son travail de thèse (2) cette remarque permet d'expliquer la stabilisation de la zircone cubique par dissolution d'oxydes de métaux bivalents ou trivalents. Au contraire la dissolution dans la zircone d'oxydes de métaux tétravalents de faibles rayons ioniques (silicium, titane, étain), d'oxydes de métaux pentavalents ou hexavalents entraîne un accroissement de la déformation de la structure par augmentation du rapport $\frac{c}{a}$ des axes de la maille.

L'aptitude très particulière de la structure fluorine à admettre des lacunes dans le réseau anionique entraîne la possibilité de formation de solutions solides étendues entre la zircone et les oxydes de terres rares de type Tl_2O_3 comme l'ont montré Mme Perez Y Jorba et M. Lefevre (6, 7, 8). Pour certaines compositions particulières de ces solutions solides, l'établissement de l'ordre dans la répartition des cations d'une part, des lacunes d'autre part, provoque l'apparition de phases nouvelles. Nous rencontrerons plusieurs phases de même type au cours de notre étude.

L'oxyde d'hafnium présente des caractéristiques structurales analogues à celles de l'oxyde de zirconium mais la température de transformation monoclinique-quadratique est plus élevée (9) (1800°C pour HfO_2, 1050°C pour ZrO_2).

B - PREPARATION ET CARACTERISTIQUES ESSENTIELLES DES NITRURES REFRACTAIRES

Contrairement aux oxydes réfractaires étudiés qui constituent une famille homogène, les nitrures correspondants appartiennent à des groupes différents suivant le caractère de la liaison. On peut ainsi distinguer les nitrures de type métallique dont les résistivités électriques sont de l'ordre de 10^{-4} Ω.cm, et les nitrures non métalliques dont les résistivités électriques sont de l'ordre de 10^{11} Ω.cm

Nitrures	Résistivité électrique en ohm x cm
TiN	$21,7 \cdot 10^{-6}$
ZrN	$13,6 \cdot 10^{-6}$
VN	$85,9 \cdot 10^{-6}$
AlN	$> 10^{11}$
GaN	$4,0 \cdot 10^{8}$
Ge_3N_4	$> 10^{8}$

1/ Nitrures de type métallique

Les nitrures du premier groupe envisagés au cours de notre étude sont les nitrures de titane, de vanadium et de zirconium. Leurs structures sont de type NaCl et leurs paramètres cristallins sont :

$$a_{TiN} = 4,243 \text{ Å}$$
$$a_{ZrN} = 4,574 \text{ Å}$$
$$a_{VN} = 4,132 \text{ Å}$$

Le nitrure de titane est préparé par action de l'ammoniac à 1200°C sur du titane en éponge ou en poudre. Pour obtenir le nitrure pur, il est nécessaire d'effectuer plusieurs broyages et chauffages successifs du produit obtenu. La structure du nitrure de titane peut présenter des lacunes aussi bien dans le réseau des atomes de titane que dans le réseau des atomes d'azote.

Le nitrure de vanadium est préparé par action de l'ammoniac entre 1000 et 1200°C sur le métavanadate d'ammonium. Dans ce cas encore il est nécessaire de procéder à plusieurs broyages et chauffages successifs. Nos expériences nous ont montré que, par chauffage en atmposphère d'argon à haute température, le nitrure de vanadium perd la plus grande partie de son azote pour donner naissance à un sous-nitrure de composition voisine de V_2N puis à la solution solide primaire d'azote dans le vanadium.

Les nitrures de zirconium et de hafnium peuvent être préparés de différentes façons :

- action directe de l'azote sur le métal

- décomposition en présence d'azote et d'hydrogène d'un tétrahalogénure en phase vapeur sur un fil de tungstène

- chauffage au-dessus de 1300°C d'un mélange de zircone et de carbone en atmosphère d'azote.

La meilleure méthode pour préparer ces nitrures purs en poudre nous a paru une opération en deux stades :

1/ Préparation de l'hydrure par traitement du métal massif à 800°C sous courant d'hydrogène purifié et broyage de l'hydrure obtenu.

2/ Traitement de la poudre fine d'hydrure sous ammoniac anhydre à 1000°C.

Signalons qu'aucun de ces nitrures à caractère métallique ne subit l'hydrolyse même à 100°C.

2/ Nitrures de caractère non métallique

Les principaux nitrures étudiés au cours de notre travail sont les nitrures d'aluminium, de gallium et de germanium.

Le nitrure d'aluminium AlN, possède une structure hexagonale de type wurtzite où la coordination est 4 - 4 (fig. 1). Ses paramètres sont :

$$a = 3,104 \text{ Å} \qquad c = 4,965 \text{ Å}$$

Il peut être préparé de différentes manières (10). La méthode classique est l'attaque de l'alumine par l'azote en présence de carbone suivant la réaction :

$$Al_2O_3 + N_2 + 3\,C \longrightarrow 2\,AlN + 3\,CO$$

Nous avons également préparé le nitrure d'aluminium par action à 1000°C de l'ammoniac sur l'alumine finement divisée obtenue par pyrolyse à l'air à 650°C de l'acétate d'aluminium. Le nitrure obtenu est imparfaitement cristallisé : il donne par diffraction des rayons X des raies larges et peu intenses ; nous verrons qu'il est doué d'une grande réactivité chimique. On notera que cette méthode conduit à l'obtention d'un nitrure de haute pureté, en particulier exempt de carbone.

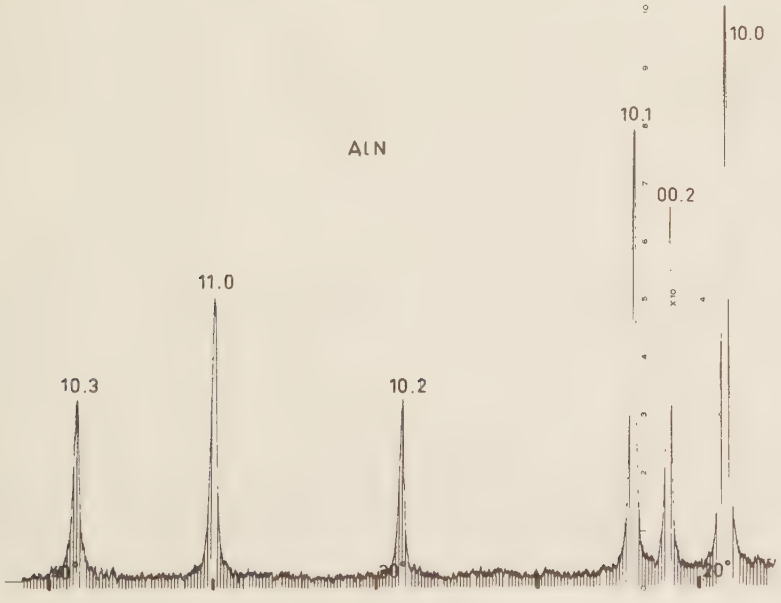


Figure 1 - Diagramme de Debye et Scherrer du nitrure d'aluminium (rayonnement monochromatique λK_α du cobalt).

Enfin il a été possible d'obtenir le nitrure d'aluminium en utilisant une méthode dérivée du procédé Van Arkel ; elle consiste à décomposer sur un filament de tungstène chauffé de la vapeur de chlorure d'aluminium en atmos-

phère (argon + ammoniac). La structure et les propriétés du dépôt dépendent de la température du filament de tungstène. Les conditions de formation à la surface du filament d'un revêtement de nitrure d'épaisseur notable (2 à 3 mm) ont été déterminées. Ce résultat est obtenu en élevant progressivement la température du filament de 1000° à 1800°C de façon à maintenir la surface du filament à une température voisine de 1000°C.

Par chauffage à l'air le nitrure s'oxyde en donnant de l'alumine

$$2\ AlN + 3/2\ O_2 \longrightarrow Al_2O_3 + N_2$$

Le nitrure obtenu par action de l'ammoniac sur l'alumine est particulièrement sensible à l'oxydation. Sa destruction par chauffage à l'air est totale à 750°C et donne l'alumine γ qui se transforme en un mélange d'alumines δ et θ puis en alumine α par chauffage à 1100°C. Le nitrure préparé à 1600°C n'est oxydé qu'à partir de 850°C en un mélange d'alumines δ et θ qui donne ensuite naissance à l'alumine α. Enfin le nitrure obtenu par le procédé Van Arkel reste inaltéré à l'air jusqu'à 900°C ; au-delà de cette température il conduit successivement aux alumines θ et α.

Ainsi les différentes alumines de transition obtenues selon la température d'oxydation du nitrure, évoluent au fur et à mesure que la température croît, vers la forme stable corindon :

$$Al_2O_3\ \gamma \xrightarrow[850]{} Al_2O_3\ \delta \xrightarrow[1000]{} Al_2O_3\ \theta \xrightarrow[1100]{} Al_2O_3\ \alpha$$

Le nitrure préparé par action de l'ammoniac sur l'alumine est totalement hydrolysé à froid en 48 heures. Le résidu insoluble est uniquement constitué de bayérite $Al_2O_3,\ 3\ H_2O$ (fig. 2) de paramètres :

$$a = 5,06\ \text{Å} \quad b = 8,679\ \text{Å} \quad c = 4,716\ \text{Å} \quad \beta = 90°07'$$

$$2\ AlN + 8\ H_2O \longrightarrow Al_2O_3,\ 3\ H_2O + 2\ NH_4OH$$

Le nitrure préparé à 1600°C ne subit que lentement l'hydrolyse dans l'eau bouillante à 100°C et conduit à un mélange de bayérite et de boehmite $Al_2O_3,\ H_2O$. Enfin le nitrure obtenu par dépôt à partir de la phase vapeur ne subit pratiquement pas l'hydrolyse sous cette forme compacte. Par chauffage, ces hydrates conduisent aux alumines de transition γ, δ, θ puis α : bayérite $\longrightarrow$ boehmite $\longrightarrow Al_2O_3\ \gamma \longrightarrow Al_2O_3\ \delta$ et $\theta \longrightarrow Al_2O_3\ \alpha$.

Le tableau suivant résume les résultats de ces expériences.

Le nitrure de gallium GaN présente, comme celui d'aluminium la structure hexagonale type wurtzite ; ses paramètres sont :

$$a = 3,188\ \text{Å} \qquad c = 5,190\ \text{Å}$$

Il peut être obtenu :

a) par chauffage de gallium métallique en atmosphère d'ammoniac entre 1000° et 1200°C. Le nitrure ainsi obtenu présente un excellent état de cristallisation

b) par chauffage d'oxyde de gallium à 700°C en atmosphère d'ammoniac. L'état de cristallisation du nitrure ainsi obtenu est très imparfait

Mode de préparation	Action de l'ammoniac sur l'alumine à 1000°C	Action de l'azote sur l'alumine en présence de carbone à 1600°C	Dépôt compact à partir de la phase vapeur
Etat de cristallisation	imparfait	bien cristallisé	bien cristallisé
Seuil d'oxydation	750°C	850°C	900°C
Alumines de transition obtenues	$\gamma \longrightarrow (\delta + \theta) \longrightarrow \alpha$	$(\delta + \theta) \longrightarrow \alpha$	$\theta \longrightarrow \alpha$
Hydrolyse	totale à 20°C	lente à 100°C	sensiblement nulle à 100°C
Produit d'hydrolyse	bayérite	bayérite + boehmite	

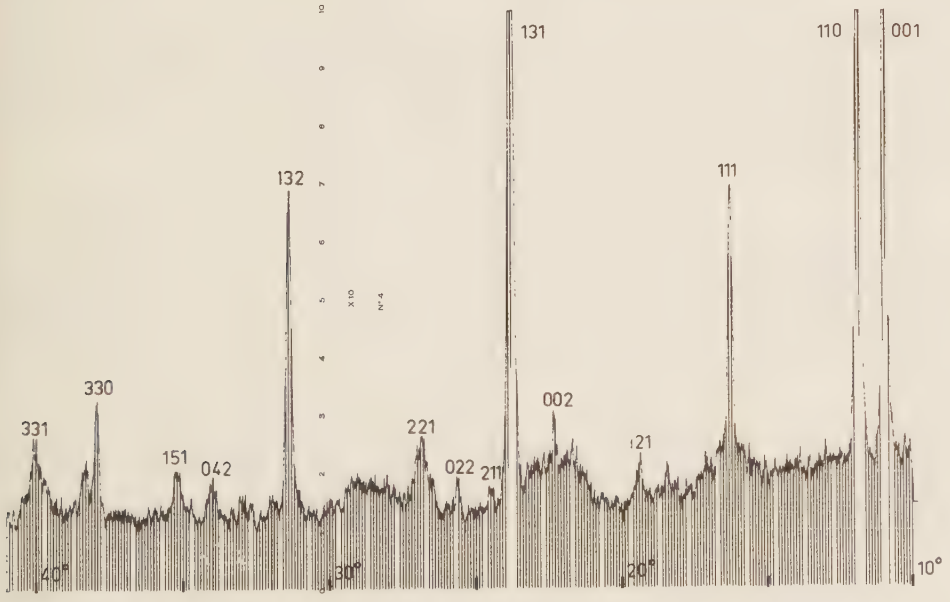


Figure 2 - Diagramme de Debye et Scherrer de la bayérite obtenue par hydrolyse du nitrure d'aluminium.

et ne s'améliore que faiblement lorsque la température du traitement thermique augmente.

Le nitrure de gallium commence à s'oxyder à l'air à 800°C en donnant

naissance à la forme β de l'oxyde Ga_2O_3. Il s'hydrolyse lentement à 100° en donnant naissance au monohydrate Ga_2O_3, H_2O ou GaOOH, isomorphe de l'un des monohydrates d'aluminium : le diaspore. Nous avons déterminé ses paramètres :

$$a = 4,53 \text{ Å} \quad b = 9,78 \text{ Å} \quad c = 2,97 \text{ Å}$$

Ce monohydrate se décompose par chauffage à 350°C en oxyde de gallium α isomorphe du corindon, c'est la seule méthode d'obtention de l'oxyde de gallium sous la forme α. Par chauffage à plus haute température, l'oxyde de type α se transforme avec perte d'eau résiduelle, en donnant naissance à la forme stable de Ga_2O_3 : la forme β.

Le nitrure de germanium Ge_3N_4 existe sous deux formes allotropiques α et β qui cristallisent dans le système rhomboédrique. Les paramètres sont :

$a = 8,202$ Å $\quad c = 5,941$ Å $\quad (a^2c = 399,7$ Å$^3)$ pour α Ge_3N_4

$a = 8,038$ Å $\quad 2c = 6,148$ Å $\quad (a^2c = 397,2$ Å$^3)$ pour β Ge_3N_4

Nous l'avons préparé de deux manières :

a) par chauffage du germanium dans l'ammoniac à 750°C. On obtient ainsi un mélange des deux formes du nitrure avec un excès de nitrure α

b) par chauffage de l'oxyde GeO_2 dans l'ammoniac. La réaction commence à 750°C et conduit à un mélange des deux formes α et β mais avec un excès de nitrure β. Les deux formes du nitrure obtenu à cette température présentent un excellent état de cristallisation.

Le nitrure de germanium s'oxyde à l'air à partir de 800°C. L'oxydation conduit à la forme quartz de l'oxyde GeO_2 suivant la réaction :

$$Ge_3N_4 + 3\ O_2 \xrightarrow{800^\circ C} 3\ GeO_2 + N_2\uparrow$$

On notera que comme dans le cas du nitrure de gallium, l'oxydation conduit à la forme stable de l'oxyde.

Le nitrure de germanium s'hydrolyse rapidement à 100°C et cette réaction donne naissance à la forme quartz de l'oxyde GeO_2 :

$$Ge_3N_4 + 10\ H_2O \xrightarrow{100^\circ C} 3\ GeO_2 + 4\ NH_3 + 4\ H_2O$$

Il n'existe pas en effet d'hydrate de l'oxyde de germanium. La forme quartz obtenue (forme soluble) est d'ailleurs le terme ultime de l'hydrolyse de tous les composés de germanium : tétrahalogénures et germanates alcalins.

CHAPITRE II

ÉTUDE DES RÉACTIONS A L'ÉTAT SOLIDE ENTRE OXYDE ET NITRURE D'UN MÊME MÉTAL

L'étude des nitrures réfractaires effectuée au chapitre I nous a montré que ces composés présentaient des propriétés nettement différentes selon que la liaison métal-azote dans leurs structures était ou non de caractère métallique.

Pour l'étude des phases formées au cours de la réaction à l'état solide entre un oxyde réfractaire et le nitrure correspondant nous serons également conduit à distinguer deux types de réactions selon la nature de la liaison dans le nitrure.

La réalisation des réactions à l'état solide entre un oxyde réfractaire et le nitrure correspondant a nécessité la mise au point de méthodes de chauffage à haute température en atmosphère rigoureusement contrôlée. Nous décrirons tout d'abord sommairement ces méthodes.

A - METHODES DE CHAUFFAGE A HAUTE TEMPERATURE EN ATMOSPHERE CONTROLEE

La plupart des traitements thermiques sur nos échantillons ont été effectués en atmosphère d'argon pur. Pour le chauffage des échantillons en atmosphère d'argon à des températures supérieures à 1500°C, nous avons essentiellement utilisé les trois méthodes suivantes :

1/ Le four à induction

Les traitements thermiques à des températures comprises entre 1400° et 1800°C ont été effectués par chauffage par induction haute-fréquence. L'échantillon est placé à l'intérieur d'un creuset de graphite posé sur une plaque de réfractaire ; l'ensemble est placé à l'intérieur d'un tube de silice parcouru par un courant d'argon ou d'azote et entouré, dans sa partie centrale, par un inducteur de quelques spires. Les mesures de température sont effectuées par visée pyrométrique ; à cet effet le creuset est percé d'un trou afin de permettre la mesure sur l'échantillon lui-même. Afin d'éviter toute pollution, l'échantillon est isolé du creuset de graphite par un support intermédiaire de même composition.

Lorsque le traitement doit être effectué dans l'ammoniac le creuset de graphite n'est pas utilisable car il se détruit très rapidement à 1600°C. On utilise alors un creuset de zirconium nitruré que l'on prépare à partir d'un échantillon de zirconium laminé de 1,5 mm d'épaisseur. Cette plaque

mise en forme de cylindre est percée d'un orifice destiné aux visées pyrométriques. Ce cylindre est chauffé par induction en atmosphère d'azote de manière à nitrurer le zirconium et à provoquer la formation d'une couche superficielle de nitrure. La dissolution d'azote élevant la température de fusion de métal, il est alors possible d'utiliser ce cylindre comme susceptor à des températures supérieures à la température de fusion du zirconium (1855°C). Ce creuset présente l'avantage de jouer le rôle de piège pour les impuretés (l'oxygène en particulier) de l'atmosphère gazeuse utilisée.

2/ Le four à image

Le four à image utilisé au Laboratoire de Vitry (11) comprend deux miroirs paraboliques identiques de 150 cm de diamètre placés face à face à 3 mètres l'un de l'autre. Au foyer du premier miroir est maintenu le cratère du charbon positif d'un arc à électrodes de graphite d'une puissance de 45 kVA. L'échantillon à chauffer est placé au foyer du second miroir sur un support en cuivre refroidi par une circulation d'eau. La rotation du support autour d'un axe vertical permet d'homogénéiser la température de l'échantillon. Cet ensemble permet la fusion de tous les oxydes réfractaires sauf la thorine (température de fusion $\simeq$ 3250°C).

Le chauffage en atmosphère contrôlée est réalisé à l'intérieur d'une cloche en verre pyrex de 11 cm de diamètre entourant l'échantillon (fig. 3).

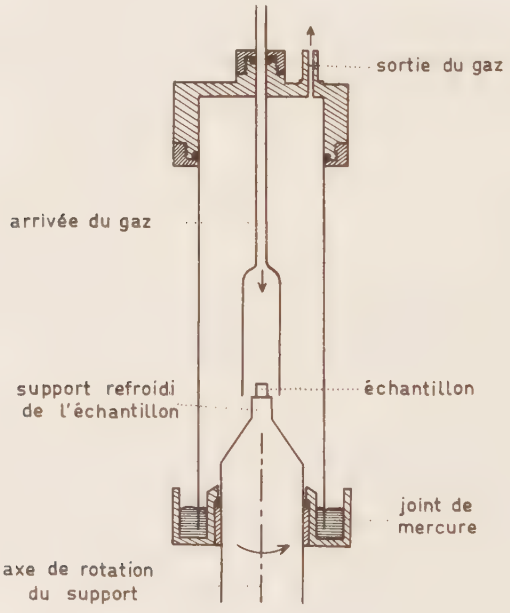


Figure 3 - Schéma du dispositif de chauffage au four à image en atmosphère contrôlée.

L'étanchéité est assurée : à la partie inférieure de la cloche par un bain de mercure qui permet la rotation de l'échantillon, la cloche étant maintenue

fixe ; à la partie supérieure la cloche est terminée par une tête en alliage léger fixée sur la cloche par un joint de Wilson. La canalisation d'arrivée de gaz est constituée par un tube de silice de 8 mm de diamètre fixé à la tête de la cloche par un second joint de Wilson et terminé par un tube de silice transparente de 5 cm de diamètre coiffant l'échantillon. La sortie du gaz s'effectue par un orifice percé dans la tête.

Nous avons pu réaliser le chauffage des échantillons en atmosphère d'argon, d'azote et d'ammoniac.

3/ Le four à plasma

Les chalumeaux à plasma permettent l'obtention de très hautes températures. Leur principe repose sur l'accumulation d'énergie résultant du confinement d'un fluide ionisé. Leur utilisation en chimie de l'état solide est limitée d'une part par la présence d'électrodes qui interdit l'emploi de fluides plasmagènes très réactifs, d'autre part par la difficulté d'assurer le contrôle de l'atmosphère autour de l'échantillon puisque le chauffage s'effectue hors de la chambre d'ionisation.

R. Collongues et F. Leprince-Ringuet (12, 13) ont construit, au Laboratoire de Vitry un nouveau modèle de four à plasma fondé sur le principe suivant : le plasma est un fluide conducteur et peut donc être chauffé par des courants haute-fréquence d'origine inductive. La résistivité relativement élevée des plasmas nécessite l'utilisation d'une fréquence de courants élevée, de l'ordre de 8 MHz. Le four est constitué d'un tube de silice vitreuse transparente dont la partie supérieure est munie d'une tête assurant l'arrivée du fluide plasmagène. La partie inférieure est ouverte à l'air libre. L'appareil ne comporte donc aucune électrode et le chauffage s'effectue en atmosphère rigoureusement contrôlée.

Un aménagement des paramètres du générateur haute-fréquence (puissance et fréquence) et du diamètre du tube de silice permet de travailler en atmosphère quelconque : argon, argon-hydrogène, oxygène, argon-air, argon-azote, azote pur et azote-hydrogène.

B - REACTIONS A L'ETAT SOLIDE ENTRE OXYDE ET NITRURE D'UN MEME METAL, LORSQUE LE NITRURE EST DE CARACTERE METALLIQUE

La possibilité de formation au cours de cette réaction de phases mixtes de formule générale MO_xN_y dépend essentiellement de l'aptitude du métal à former des sous-oxydes. Nous sommes donc conduit à distinguer deux cas :

a) Celui des systèmes TiO_2 - TiN et V_2O_5 - VN. Dans les systèmes Ti - TiO_2 et V - V_2O_5 il existe de nombreuses phases correspondant à un degré d'oxydation inférieur du métal

b) Celui des systèmes ZrO_2 - ZrN, HfO_2 - HfN, ThO_2 - ThN, Cr_2O_3 - CrN. Il n'existe pas dans ce cas d'oxydes stables correspondant à un degré d'oxydation inférieur du métal considéré.

1/ Etude des systèmes oxyde de titane-nitrure de titane et oxyde de vanadium-nitrure de vanadium

Système oxyde-nitrure de titane (14)

La réaction entre l'oxyde et le nitrure de titane commence à 1000°C.

Elle est complète seulement à haute température au-dessus de 2000°C.

Les résultats obtenus sont les suivants :

- Les échantillons contenant plus de 50 % de nitrure TiN sont constitués après chauffage de deux phases cubiques de type NaCl que nous désignons par C_1 et C_2. Ces deux phases possèdent donc la structure du nitrure TiN qui est également celle du sous-oxyde TiO. Dans un échantillon contenant 80 % de nitrure, leurs paramètres sont les suivants :

$$\text{phase } C_1 \quad a = 4,238 \text{ Å}$$
$$\text{phase } C_2 \quad a = 4,208 \text{ Å}$$

On remarquera que le paramètre de la phase C_1 est très voisin de celui du nitrure TiN (a = 4,243 Å). Lorsque la teneur en nitrure augmente, le paramètre de la phase C_2 diminue jusqu'à la valeur 4,190 Å. Les deux phases sont en proportions variables la teneur en C_2 augmentant lorsque le pourcentage de nitrure diminue.

- Lorsque la teneur en nitrure est de l'ordre de 50 % une nouvelle phase commence à apparaître. Cette phase possède une structure hexagonale de type corindon qui est également celle du sesquioxyde Ti_2O_3. Nous désignons cette phase par H.

- Pour une teneur en nitrure de 33 % la phase C_1 n'existe plus dans l'échantillon qui est alors constitué de deux phases :

$$C_2 \quad a = 4,190 \text{ Å}$$
$$H \quad a = 5,168 \text{ Å} \quad c = 13,72 \text{ Å}$$

- L'échantillon contenant 30 % de nitrure TiN est constitué par la phase hexagonale pure (fig. 4 a) de paramètres :

$$a = 5,156 \text{ Å} \qquad c = 13,72 \text{ Å}$$

Le paramètre a de la maille de cette phase diminue à mesure que la teneur en nitrure diminue et pour une teneur en nitrure de 25 % les paramètres de la phase H sont les suivants :

$$a = 5,125 \text{ Å} \qquad c = 13,72 \text{ Å}$$

- Dans les échantillons contenant 25 % de nitrure, il apparaît à côté de la phase H une nouvelle phase monoclinique M de type Ti_3O_5. Ses paramètres sont :

$$a = 9,75 \text{ Å} \quad b = 3,803 \text{ Å} \quad c = 9,48 \text{ Å} \quad \beta = 93°40'$$

- Cette phase apparaît seule dans l'échantillon contenant 15 % de nitrure TiN (fig. 4 b)

- Les échantillons moins riches en nitrure contiennent à côté de la phase monoclinique, une autre phase T, triclinique de type Ti_5O_9.

Nos résultats sont résumés dans le tableau suivant :

TiN %	Phases en présence	Sous-oxyde correspondant
80	2 phases cubiques type NaCl : C_1 riche en azote a = 4,238 Å C_2 moins riche en azote a = 4,208 Å	TiO
60	mêmes résultats : $C_1 + C_2$	
50	3 phases : C_1 C_2 a = 4,190 Å H hexagonale type corindon	
33	2 phases : C_2 a = 4,190 Å H a = 5,168 Å c = 13,72 Å	
30	1 phase : H a = 5,156 Å c = 13,72 Å	Ti_2O_3
25	2 phases : H a = 5,125 Å c = 13,72 Å M monoclinique	
20	H + M	
15	M	Ti_3O_5
10	M + T (triclinique)	Ti_5O_9

En conclusion au cours de la réaction à l'état solide entre l'oxyde et le nitrure de titane, il se forme toute une série de phases de formule générale TiO_xN_y dont les structures sont analogues à celles des oxydes inférieurs de titane. On notera qu'il existe des écarts de paramètres importants entre les sous-oxydes et les phases mixtes de même structure. Par exemple les paramètres cristallins de l'oxyde Ti_2O_3 sont :

$$a = 5,155 \text{ Å} \qquad c = 13,607 \text{ Å}$$

Pour la phase H de même structure le paramètre c demeure constant quelle que soit la composition (c = 13,72 Å). Il est toujours supérieur à celui du sesquioxyde. Au contraire le paramètre a varie suivant la teneur en azote depuis a = 5,125 Å jusqu'à a = 5,168 Å. Il semble que l'on puisse donc considérer ces différentes phases comme des solutions solides d'azote dans les sous-oxydes de titane.

On notera que les variations de paramètres des phases C_2 et H à l'intérieur du domaine biphasé indiquent que les phases obtenues ne constituent pas des phases intermédiaires du système binaire TiO_2 - TiN. Le traitement à haute température a conduit à une élimination partielle de l'azote des échantillons.

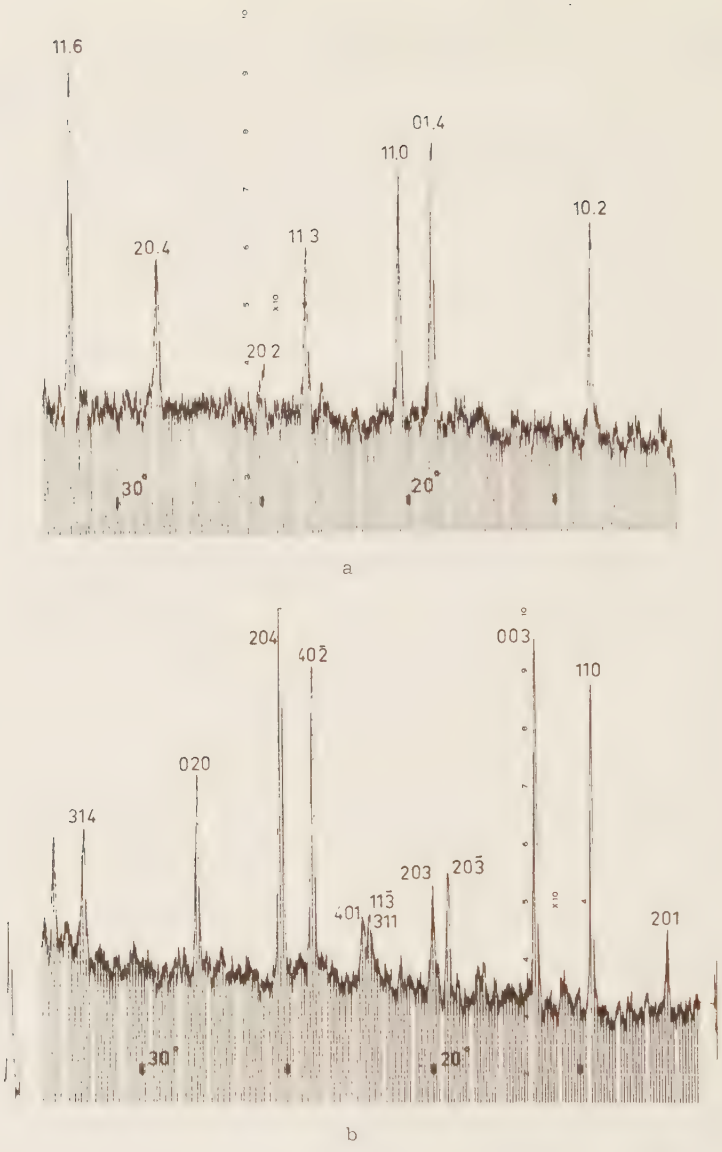


Figure 4 - Diagrammes de Debye et Scherrer des oxynitrures de titane H à 30 % de nitrure (a) et M à 15 % de nitrure (b).

Système oxyde-nitrure de vanadium

La réaction à l'état solide entre le pentoxyde de vanadium V_2O_5 et le nitrure VN commence à une température modérée (900°C) à laquelle le pentoxyde est stable. Après chauffage à 1000°C de différents échantillons, on obtient les résultats suivants :

- Les échantillons contenant de 50 à 80 % de nitrure sont constitués d'un mélange de deux phases : la phase nitrure et une phase hexagonale

H de type corindon.

La phase H apparaît seule dans un échantillon contenant 43 % de nitrure VN. Sa structure est analogue à celle du sous-oxyde V_2O_3 .

- Les échantillons contenant de 35 à 43 % de nitrure VN sont constitués d'un mélange de deux phases : la phase H et une phase monoclinique M.

La phase monoclinique M apparaît seule dans un échantillon contenant 33 % de nitrure de vanadium. Sa structure est analogue à celle du sous-oxyde V_3O_5.

- Les échantillons contenant de 20 à 30 % de nitrure VN sont constitués après chauffage d'un mélange complexe de différentes phases (φ). Dans les diagrammes de rayons X de ces produits, les raies de diffraction correspondent aux raies les plus intenses des sous-oxydes V_nO_{2n-1}.

- L'échantillon contenant 20 % de nitrure VN est constitué d'une phase unique monoclinique R de type rutile déformé, c'est-à-dire du type de l'oxyde VO_2 .

- Enfin les échantillons plus pauvres en nitrure de vanadium sont constitués d'un mélange de la phase R et de l'oxyde V_2O_5.

Nos résultats sont résumés dans le tableau suivant :

VN %	Phases en présence	Sous-oxyde correspondant
80 60 50	2 phases { nitrure phase hexagonale type corindon H	
43	phase H	V_2O_3
40 35	2 phases { H M	
33	phase monoclinique M	V_3O_5
30	M + φ	
25	φ	"sous-oxydes supérieurs"
20	phase monoclinique R (rutile déformé)	VO_2
10	R + V_2O_5	

Les paramètres cristallins des phases de type V_2O_3, V_3O_5 et VO_2 ne présentent pas de différences appréciables avec les paramètres des oxydes correspondants.

Nous avons effectué le dosage de l'azote dans les différentes phases ainsi préparées.

Les échantillons sont traités par de l'acide chlorhydrique concentré bouillant jusqu'à dissolution complète. L'opération est très lente. Dans ces conditions, l'azote passe à l'état NH_4^+. La solution obtenue est éventuellement diluée de manière à prélever une fraction contenant de 50 à 150 γ d'azote. La prise d'essai est versée dans 15 ml d'une solution bouillante de soude à 350 g/l. L'ammoniac est entraîné à la vapeur d'eau et l'on recueille 300 ml de solution ammoniacale dans trois flacons jaugés de 100 ml. Au contenu de chaque flacon est ajouté 1 ml de réactif ainsi préparé : 20 g HgI_2, 10 g KI, 40 g KOH sont dissous dans un peu d'eau, et la solution est étendue à 200 ml. On achève le dosage en passant une fraction du contenu de chaque flacon au spectrophotomètre Jean et Constant. C'est le rayonnement de longueur d'onde λ = 4750 Å qui est utilisé. Chaque dosage est précédé par un essai à blanc. L'étalonnage est réalisé à l'aide d'une solution d'oxalate d'ammonium contenant 10 γ d'azote par litre.

Les dosages effectués ont conduit aux résultats suivants :

1/ la formation des phases mixtes à 1000°C s'effectue sans perte d'azote

2/ l'azote s'élimine totalement par chauffage des échantillons au four à image. On sait d'ailleurs que le nitrure VN lui-même se décompose à haute température.

A la suite de ces résultats, on pourra noter une différence importante entre les phases du système V_2O_5 - VN et celles du système TiO_2 - TiN : les phases obtenues à 1000°C semblent constituer des phases stables du système binaire V_2O_5 - VN. Par ailleurs nous avons étudié les réactions à l'état solide entre le nitrure VN et le sesquioxyde V_2O_3 d'une part, l'oxyde VO_2 d'autre part. Dans le système VO_2 - VN, on observe la formation des phases signalées de type V_2O_3, V_3O_5 et V_nO_{2n-1}. On n'observe aucune phase intermédiaire dans le système V_2O_3 - VN. Les seules phases présentes sont la phase nitrure et la phase hexagonale H.

2/ Etude des systèmes ZrO_2 - ZrN, HfO_2 - HfN, ThO_2 - ThN et Cr_2O_3 - CrN

Dans ce cas, il n'existe pas d'oxyde correspondant à un degré d'oxydation inférieur du métal envisagé. Quelle que soit la température, on n'observe pas de réactions en atmosphère neutre entre l'oxyde et le nitrure. Il n'existe donc pas de phases intermédiaires mixtes dans ces systèmes. Comme nous le montrerons dans un chapitre ultérieur, les oxynitrures de zirconium et de hafnium formés en atmosphère d'ammoniac se décomposent par chauffage sous vide ou en atmosphère d'argon en oxyde et nitrure avec perte d'azote.

On peut faire quelques remarques à propos de ces systèmes :

1/ la courbe de liquidus du système zircone-nitrure de zirconium présente un eutectique pour une teneur de 15 à 20 mol.% en nitrure. On note également la présence d'un eutectique semblable dans le système UO_2 - UN (50 % UN) et dans le système ThO_2 - ThN (85 % ThN) (15).

Nous adressons nos remerciements à Mlle Quivy qui a bien voulu effectuer tous nos dosages d'azote.

2/ il semble exister une solution solide d'oxygène dans le nitrure de zirconium. Nous l'avons préparée par oxydation ménagée du zirconium à haute température (1600°C) en atmosphère d'azote contenant des traces d'oxygène. La phase obtenue est de type NaCl et son paramètre est de 4,65 Å (paramètre du nitrure ZrN a = 4,574 Å).

3/ au cours du traitement des mélanges Cr_2O_3 - CrN, on note la formation au-dessus de 1500°C du sous-nitrure Cr_2N seul stable à cette température. Sa structure est hexagonale, il a pour paramètre :

$$a = 2,77 \text{ Å} \qquad c = 4,47 \text{ Å}$$

C - ETUDE DES REACTIONS A L'ETAT SOLIDE ENTRE OXYDE ET NITRURE DU MEME METAL LORSQUE LE NITRURE N'EST PAS DE TYPE METALLIQUE

Nous avons étudié les systèmes Al_2O_3 - AlN, Ga_2O_3 - GaN et GeO_2 - Ge_3N_4.

1/ Système oxyde-nitrure d'aluminium (1, 10, 16, 17)

L'alumine utilisée pour l'étude de ce système est de l'alumine α. Les mélanges d'alumine et de nitrure d'aluminium sont soigneusement homogénéisés par broyage puis comprimés sous forme de cubes et chauffés à des températures variant de 1400° à 1800°C en atmosphère d'argon ou d'azote. La fusion est réalisée par chauffage au four à plasma d'argon ou de mélanges argon-azote afin d'éviter la décomposition des nitrures.

On n'observe aucune réaction entre l'alumine et le nitrure tant que la température ne dépasse pas 1600°C. Dans les échantillons chauffés à 1700°C l'analyse radiocristallographique révèle la présence d'une phase nouvelle : l'oxynitrure γ. Cette phase apparaît seule à cette température pour des teneurs en nitrure de 16 à 33 %. C'est la seule phase stable du système à 1700°C . Par recuit à 1600°C cette phase se décompose en alumine α et nitrure AlN. Il n'existe donc pas de phase intermédiaire dans le système à cette température.

Au voisinage de la température de fusion (2000°C), on note une légère augmentation de l'ordre de 2 % du domaine de l'oxynitrure γ du côté riche en alumine. On observe simultanément l'apparition de deux phases nouvelles :

a) pour de faibles teneurs en nitrure (de 1,5 % à 14 %) apparaît l'oxynitrure δ dont le domaine d'homogénéité n'est pas séparé de celui de l'oxynitrure γ par un domaine biphasé. Il existe donc une transition continue entre les deux oxynitrures γ et δ. Par chauffage de ces échantillons à 1850°C on observe la décomposition de l'oxynitrure δ en alumine α et oxynitrure γ.

b) dans les échantillons contenant 66 % environ de nitrure on observe la formation d'une phase que nous désignons par X séparée de l'oxynitrure γ et du nitrure par des domaines biphasés.

Structures des oxynitrures d'aluminium

L'oxynitrure γ possède la structure spinelle (fig. 5). Le paramètre cristallin augmente régulièrement à mesure que la teneur en nitrure de cette phase augmente :

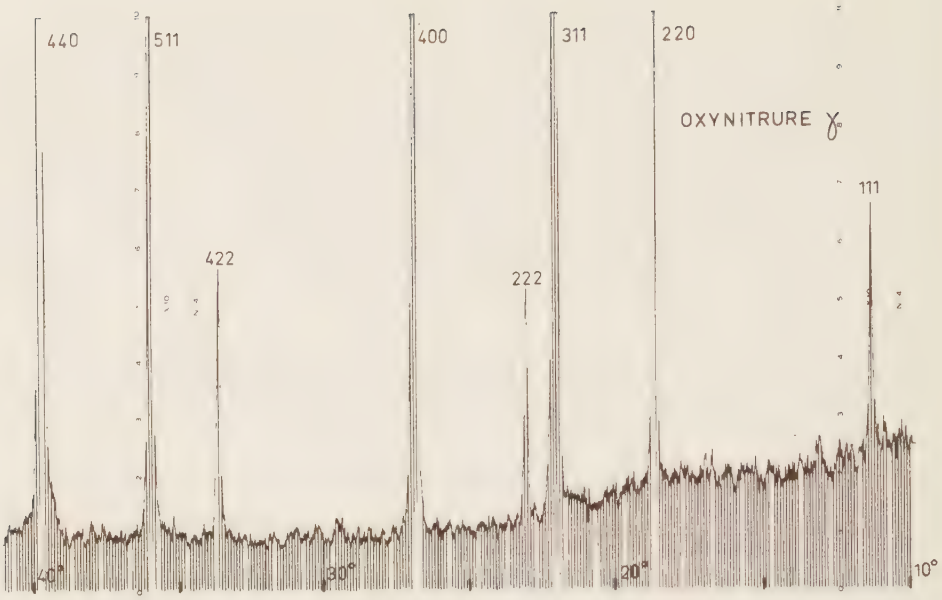


Figure 5 - Diagramme de Debye et Scherrer de l'oxynitrure d'aluminium γ à 15 % de nitrure.

mol AlN %	a Å à 1700°C
16	7,927
20	7,934
25	7,940
30	7,948
33	7,950

L'oxynitrure γ est une phase lacunaire dont la formule générale peut s'écrire :

$$Al_{\frac{8+x}{3}} \square_{\frac{1-x}{3}} O_{4-x} N_x$$

Elle dérive de la formule de l'alumine $Al_{8/3}\square_{1/3}O_4$ par substitution de x ions N^{---} à x ions O^{--}. Pour x = 0, on retrouve l'alumine γ. Pour x = 1 tous les sites cationiques sont occupés ; la phase correspondrait à la formule Al_3O_3N. En fait le point représentatif de cette composition se trouve à l'intérieur d'un domaine biphasé (oxynitrures γ et X). Aux limites de son domaine d'homogénéité à 1700°C, l'oxynitrure γ s'écrit :

$$Al_{2,75} \square_{0,25} O_{3,76} N_{0,24} \quad (16\ \%\ AlN)$$

et

$$Al_{2,85} \square_{0,15} O_{3,43} N_{0,57} \quad (33\ \%\ AlN)$$

Le diagramme de Debye et Scherrer de l'oxynitrure δ (fig. 6) est tout à fait analogue à celui de l'alumine δ. On sait que la structure de cette dernière phase peut être considérée comme une surstructure quadratique du spinelle. Les paramètres cristallins de l'oxynitrure δ contenant 4 % de nitrure sont :

$$a = 7,943 \text{ Å} \qquad c = 11,72 \text{ Å}$$

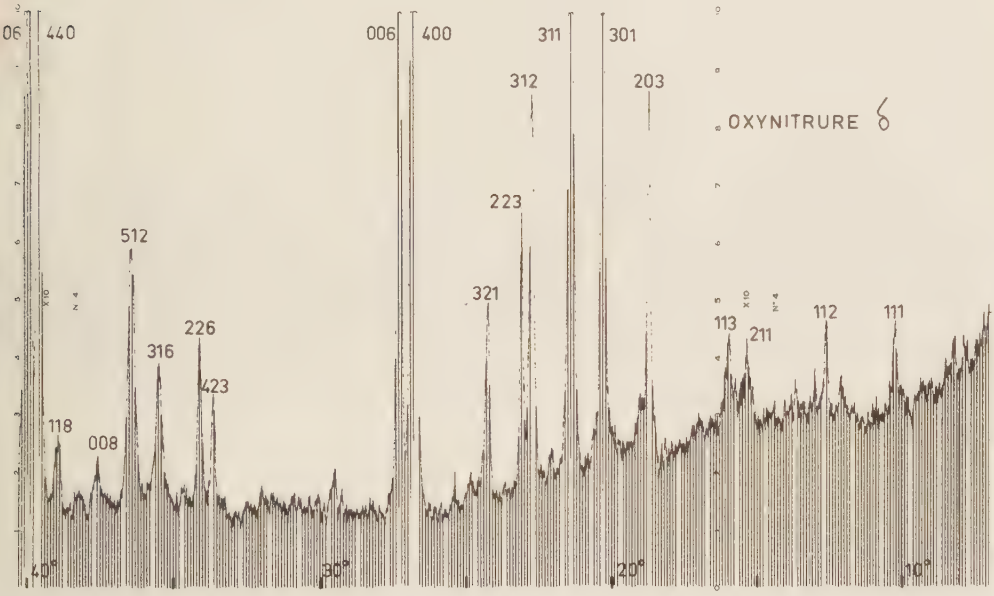


Figure 6 - Diagramme de Debye et Scherrer de l'oxynitrure d'aluminium δ à 4 % de nitrure.

Lorsque la teneur en nitrure est inférieure à 4 % on observe une déformation de la maille quadratique révélée par le dédoublement des raies (400) et (440). L'oxynitrure δ contenant 3 % de nitrure est orthorhombique et a pour paramètres :

$$a = 7,943 \text{ Å} \qquad b = 7,962 \text{ Å} \qquad c = 11,71 \text{ Å}$$

Pour des teneurs en nitrure supérieures à 4 %, la maille quadratique de l'oxynitrure δ subit une transition dont la nature n'a pas été précisée et qui conduit de façon continue à l'oxynitrure γ de type spinelle.

Les deux oxynitrures γ et δ du système Al_2O_3 - AlN possèdent donc des structures cristallines analogues à celles des alumines de transition γ et δ. L'étude des différentes interférences des diagrammes d'oxynitrure d'aluminium γ montre qu'au fur et à mesure qu'augmente la teneur en nitrure, l'aluminium tend à se placer de préférence dans les sites tétraédriques, adoptant la coordination qui est la sienne dans le nitrure d'aluminium. Il n'en est pas de même pour l'oxynitrure X dont la structure est totalement différente de celle des alumines de transition. La formule approximative de cet oxynitrure

$Al_4O_3N_2$ ou $Al_{3,2}O_{2,4}N_{1,6}$ indique d'ailleurs que le nombre de cations aluminium est trop élevé par rapport au nombre de sites cationiques disponibles dans un réseau cubique compact d'anions.

2/ Système oxyde-nitrure de gallium

Les mélanges homogénéisés et comprimés sont chauffés entre 1000°C et 1200°C. Même après des chauffages très prolongés (100 heures) on ne décèle dans l'échantillon que la présence des deux phases de départ : l'oxyde $Ga_2O_3\beta$ et le nitrure. Il n'existe donc pas de phase intermédiaire dans le système.

3/ Système oxyde-nitrure de germanium

L'oxyde GeO_2 est utilisé sous sa forme quartz α (fig. 7 a). Les échantillons sont préparés sous forme de cubes par mélange, compression et chauffage à des températures inférieures à 1000°C pour éviter la décomposition du nitrure en ses éléments. A 1000°C la réaction est extrêmement lente (100 heures). On note sur le diagramme de Debye et Scherrer de l'échantillon l'apparition de nouvelles raies de diffraction, cependant que les interférences de l'oxyde et du nitrure diminuent d'intensité. Il existe donc une nouvelle phase dans le système GeO_2 - Ge_3N_4. Cette phase apparaît seule pour une teneur en nitrure de 10 mol.%. Son diagramme de rayons X est identique à celui de la forme rutile de l'oxyde de germanium. Les paramètres ont pour valeur :

$$a = 4,395 \text{ Å} \qquad c = 2,864 \text{ Å} \qquad \text{(fig. 7 b)}$$

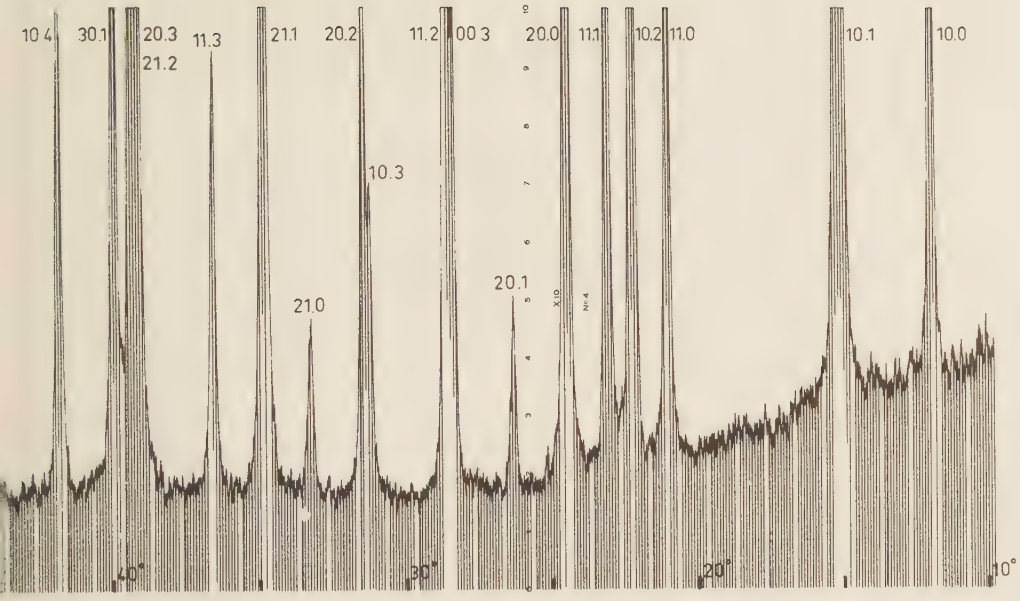
On sait que cette forme ne peut être obtenue dans les conditions normales pour l'oxyde pur. Elle se trouve ainsi stabilisée par substitution de l'azote à l'oxygène. On notera que l'indice de coordination de l'oxygène dans les deux formes de l'oxyde est 2 pour la forme quartz et 3 pour la forme rutile. Or dans le nitrure l'indice de coordination de l'azote est également 3. L'azote a donc imposé sa coordinance en stabilisant la forme rutile.

La phase obtenue est une phase lacunaire présentant des lacunes dans le réseau des anions $Ge_6O_9N_2\square$. Il est intéressant de comparer les volumes spécifiques des groupements Ge_6X_n dans les différentes structures de l'oxyde, de l'oxynitrure et du nitrure : soit 6 GeO_2 pour les deux formes de l'oxyde, $Ge_6O_9N_2$ pour l'oxynitrure et Ge_6N_8 pour le nitrure. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-après.

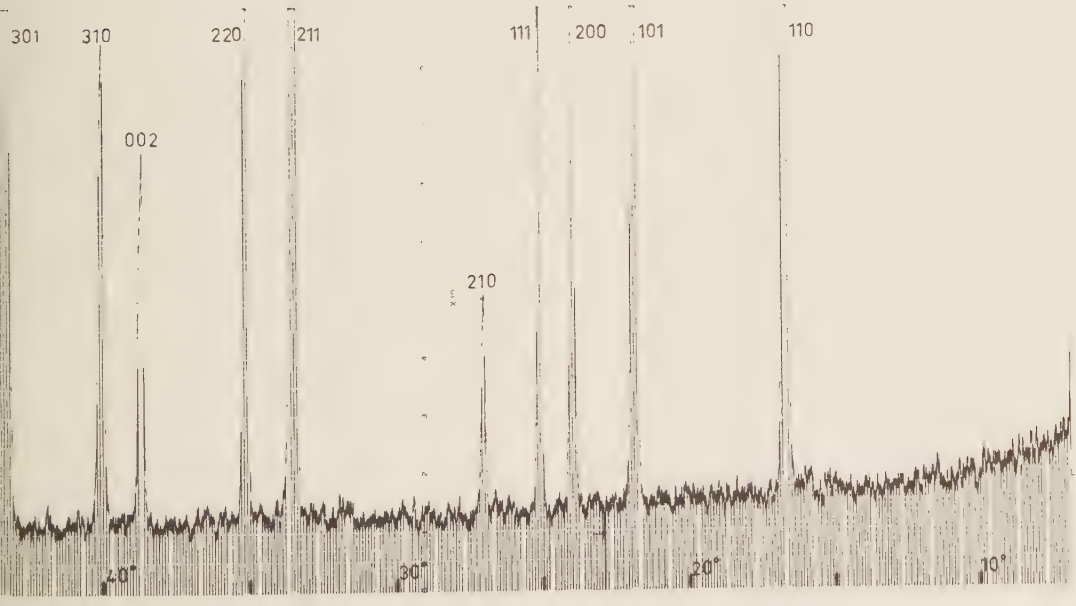
On note que ces volumes sont très voisins pour les deux formes de nitrure, l'oxynitrure et la forme rutile de l'oxyde. Ils se distinguent au contraire très nettement pour la forme quartz.

En résumé, l'étude des réactions à l'état solide entre oxyde et nitrure d'un même métal permet de dégager les conclusions suivantes :

- Si le nitrure est de caractère métallique, la possibilité de formation de phases intermédiaires mixtes dépend de l'existence d'oxydes inférieurs dans le diagramme binaire métal-oxyde. Les phases mixtes formées ont la structure des sous-oxydes et peuvent être considérées comme des solutions solides d'azote dans la structure de ces sous-oxydes. Ces composés présentent une conductibilité électrique élevée de l'ordre de grandeur de celle des sous-oxydes correspondants et croissante avec la teneur en azote.



a



b

Figure 7 - Diagrammes de Debye et Scherrer de l'oxyde de germanium GeO_2 type quartz α (a) et de l'oxynitrure de germanium type rutile (b).

Composé	groupements considérés	volume correspondant	coordinance
Oxyde de germanium type quartz α	6 GeO_2	243 $Å^3$	4 - 2
Oxyde de germanium type rutile	6 GeO_2	166 $Å^3$	6 - 3
Oxynitrure de germanium	$Ge_6O_9N_2$	166 $Å^3$	4 - 3
Nitrure de germanium α	2 Ge_3N_4	173 $Å^3$	4 - 3
Nitrure de germanium β	2 Ge_3N_4	172 $Å^3$	4 - 3

- Si le nitrure ne présente pas le caractère métallique, on observe un phénomène remarquable : les structures cristallines des oxynitrures, lorsque ceux-ci existent, correspondent à des formes structurales de l'oxyde. C'est ainsi que l'oxynitrure de germanium possède la structure de la forme rutile de l'oxyde GeO_2. Les oxynitrures d'aluminium γ et δ possèdent les structures des formes métastables de l'alumine γ et δ. Dans ce cas le remplacement partiel de l'oxygène par l'azote stabilise la forme spinelle (γ) ou une forme dérivée (δ) par diminution du nombre des lacunes cationiques. Au contraire il n'existe pas d'oxynitrure dans le système Ga_2O_3 - GaN : la forme stable de l'oxyde Ga_2O_3 est une structure dérivée du spinelle. On note seulement une exception à cette règle : celle de la phase X très riche en nitrure du système Al_2O_3 - AlN.

Il semble donc que la liaison métal-oxygène impose les structures des phases mixtes formées : celles-ci dérivent soit des structures des formes métastables de l'oxyde soit de celles des sous-oxydes.

CHAPITRE III

ÉTUDE DE L'ACTION DE L'AMMONIAC SUR LES OXYDES RÉFRACTAIRES FORMATION D'OXYNITRURES PAR RÉACTION SOLIDE-GAZ

L'ammoniac est un composé thermiquement instable qui peut se comporter comme un réducteur et comme un nitrurant :

a) comme nitrurant l'ammoniac agit sur les métaux et nous l'avons utilisé pour la préparation des nitrures de titane, de zirconium, de hafnium, de chrome et de gallium

b) l'ammoniac se comporte notamment comme réducteur vis-à-vis des oxydes supérieurs de l'uranium. Le terme ultime de la réduction est le bioxyde UO_2

c) mais vis-à-vis de nombreux oxydes l'ammoniac se comporte à la fois comme un réducteur et comme un nitrurant. Son action peut alors conduire :

- soit à l'obtention du nitrure
- soit à l'obtention du nitrure ou de l'oxynitrure suivant la température
- soit à l'obtention des oxynitrures à toutes températures.

Nous examinerons successivement ces trois modes d'action de l'ammoniac sur les oxydes réfractaires.

A - REACTION DE L'AMMONIAC AVEC LES OXYDES REFRACTAIRES CONDUISANT A LA FORMATION DE NITRURES A TOUTES TEMPERATURES

Nous choisirons comme exemple d'une telle réaction, l'action de l'ammoniac sur *l'oxyde de titane* TiO_2 (14).

L'action de l'ammoniac sur l'oxyde de titane est sensible dès 700°C. On obtient une phase cubique de type NaCl qui est le type structural du sous-oxyde TiO et du nitrure TiN. Le paramètre cristallin de la phase cubique obtenue est d'autant plus élevé que la température du traitement est plus élevée. A 1200°C le paramètre de la phase cubique est a = 4,242 Å qui est précisément celui du nitrure TiN. Les phases cubiques obtenues au-dessous de cette température contiennent toujours une proportion plus ou moins grande d'oxygène. Cette remarque permet d'interpréter :

a) la variation du paramètre cristallin de la phase obtenue suivant la température de réaction

température de réaction °C	700	800	1000	1200
paramètre de la phase cubique en Å	4,205	4,217	4,236	4,242

b) l'affaiblissement de l'intensité relative de l'interférence (111) du diagramme de Debye et Scherrer des produits obtenus selon la température de réaction.

On sait que le facteur de structure de cette interférence est :

$$F_{(111)} = f_{(Ti)} - f_{(X)}$$

On sait également que la structure du sous-oxyde TiO présente des lacunes à la fois dans le réseau anionique et dans le réseau cationique. La substitution partielle de l'oxygène à l'azote dans la maille entraîne une augmentation du nombre de lacunes cationiques et par conséquent un affaiblissement de l'interférence (111).

Il est intéressant de comparer l'action de l'ammoniac à celle de l'hydrogène sur l'oxyde TiO_2. Par chauffage de l'oxyde TiO_2 dans l'hydrogène on obtient :

à 1000°C le sous-oxyde Ti_4O_7

à 1300°C le sous-oxyde Ti_3O_5 (18)

à 1500°C le sous-oxyde Ti_2O_3 (19)

Au-dessus de cette température, la réduction conduirait à une petite quantité de sous-oxyde TiO, mais d'après Newberry et Pring (20), on ne peut préparer ce composé que par chauffage de TiO_2 à 2000°C sous une pression d'hydrogène de 130 atmosphères.

Le sous-oxyde cubique TiO n'apparaît donc comme le terme de la réduction dans l'hydrogène qu'à très haute température. Au contraire l'action de l'ammoniac conduit directement au nitrure de type TiN même à basse température et ne s'arrête pas au stade des oxynitrures définis au chapitre précédent. On peut attribuer ce phénomène d'une part à la plus grande réactivité de l'hydrogène issu du craquage de l'ammoniac et d'autre part à l'affaiblissement des liaisons titane-oxygène à mesure que l'azote est substitué à l'oxygène. D'autres oxydes envisagés au cours de notre étude conduisent également par action de l'ammoniac à la formation de nitrures.

a) Oxyde de vanadium V_2O_5. L'ammoniac réagit sur l'oxyde V_2O_5 à 1000°C pour former le nitrure VN. Il apparaît cependant intermédiairement une phase de type corindon qui peut être constituée soit par le sous-oxyde V_2O_3 soit par l'oxynitrure signalé au chapitre précédent.

b) Oxyde de niobium Nb_2O_5. L'ammoniac réagit à 1000°C sur l'oxyde Nb_2O_5 pour former le nitrure NbN. Au cours de cette préparation on n'observe pas la formation des phases de type NaCl déformé ou non ($NbN_{0,6}O_{0,3}$: quadratique ; $NbN_{0,9}O_{0,1}$: cubique) et qui ont été signalées par Schonberg (21).

c) Oxyde de chrome. L'ammoniac réagit très lentement sur l'oxyde Cr_2O_3 à partir de 1000°C. Jusqu'à 1500°C le terme de cette action est le nitrure CrN. Cependant nos expériences montrent la formation intermédiaire du sous-

nitrure hexagonal Cr_2N. En chauffant à 1000°C en atmosphère confinée d'ammoniac un cube d'oxyde de chrome, nous avons pu mettre en évidence ce composé par analyse aux rayons X d'une face du cube. Au-dessus de 1500°C, le nitrure CrN n'est pas stable et c'est le sous-nitrure Cr_2N que l'on obtient.

d) Oxyde de gallium Ga_2O_3. L'ammoniac réagit sur l'oxyde de gallium à 700°C pour donner le nitrure GaN dans un très mauvais état de cristallisation.

e) Oxyde de germanium. L'ammoniac réagit à partir de 750°C sur l'oxyde de germanium pour donner le nitrure Ge_3N_4 sous ses deux formes α et β rappelées au chapitre I, avec un excès de nitrure β. Dès 750°C l'état de cristallisation des nitrures obtenus est excellent.

En résumé l'ammoniac réagit sur de nombreux oxydes à des températures modérées pour former le nitrure correspondant.

B - REACTION DE L'AMMONIAC AVEC LES OXYDES REFRACTAIRES CONDUISANT SELON LA TEMPERATURE AU NITRURE OU A L'OXYNITRURE (10, 14)

L'exemple type d'une telle réaction est l'action de l'ammoniac sur l'alumine.

a) à basse température l'action de l'ammoniac conduit au nitrure AlN. La réaction se produit à 1000°C quel que soit l'état cristallin de l'alumine utilisée. La vitesse de réaction paraît essentiellement contrôlée par le contact solide-gaz. Si l'on utilise comme produit de départ une alumine α, on obtient après deux jours de chauffage dans l'ammoniac à 1000°C un mélange d'alumine α et de nitrure très mal cristallisé (fig. 8). Pour obtenir une réaction plus complète nous avons utilisé une alumine amorphe de grande surface spécifique. Cette alumine peut être obtenue par action de l'ammoniac

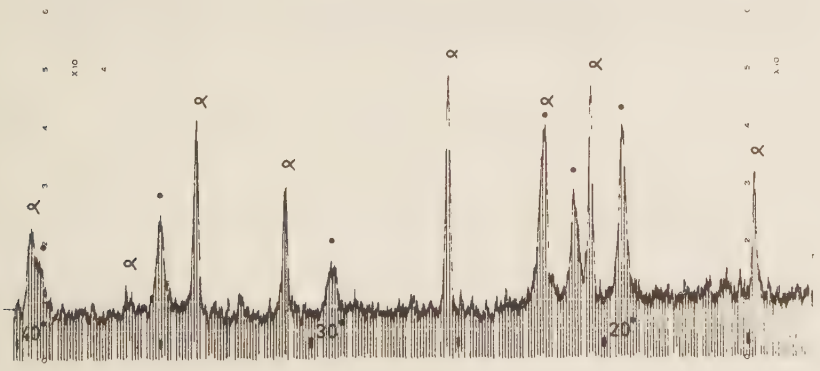


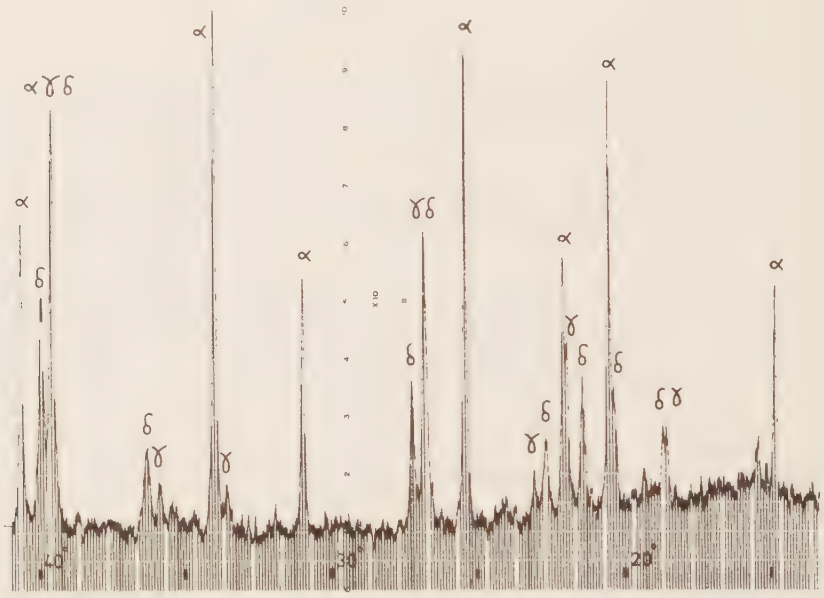
Figure 8 - Diagramme de Debye et Scherrer d'un échantillon d'alumine α après chauffage à 1000°C en atmosphère d'ammoniac. Les raies de diffraction du nitrure sont marquées d'un point.

anhydre sur un sel d'aluminium contenant au moins trois molécules d'eau de cristallisation, et dissous dans l'alcool méthylique. Mais la méthode qui conduit aux meilleurs résultats est la décomposition à 650°C de l'acétate d'alu-

minium. Un chauffage dans l'ammoniac à 1000°C pendant 2 jours du produit obtenu conduit à l'obtention de nitrure pur.

b) l'action de l'ammoniac sur l'alumine à haute température conduit aux oxynitrures d'aluminium.

Les traitements ont été effectués au four à image à une température voisine de la température de fusion de l'alumine. Mais à 2000°C l'ammoniac ne réagit pas sur un cube d'alumine frittée. Au contraire par chauffage à la même température d'alumine en poudre dispersée sur un support d'alumine, on observe la formation d'une petite quantité d'oxynitrure δ. Enfin l'action de l'ammoniac sur l'alumine fondue conduit aux oxynitrures γ et δ en proportions variables (fig. 9).


α γ δ
α
δ
α
γ δ
α
δ γ
α
γ δ
α
δ
α
δ
α
δ
α
δ γ
α
δ
α
δ
α
δ γ
α
δ
α
δ
α
δ γ
α
δ
α
δ γ
α
δ
α
δ γ

a) L'ammoniac commence à réagir sur la zircone à 950°C. Après plusieurs heures de traitement de la zircone à cette température on observe la formation d'une première phase que nous désignons par β. La vitesse de réaction est contrôlée par le contact solide-gaz et il est nécessaire d'utiliser pour obtenir une réaction complète une poudre finement broyée et bien dispersée dans le courant gazeux.

La phase β obtenue est de couleur blanche. Son diagramme de Debye et Scherrer (fig. 10 a) présente des raies intenses caractéristiques d'une structure de type fluorine et un certain nombre de raies supplémentaires de faible intensité. L'ensemble du diagramme peut être interprété en admettant l'existence d'une maille rhomboédrique de paramètres :

$$u_\beta = 6,246 \text{ Å} \qquad \alpha_\beta = 99°35'$$

la maille hexagonale correspondante a pour paramètres :

$$a_\beta = 9,540 \text{ Å} \qquad c_\beta = 8,834 \text{ Å} \qquad \frac{c}{a} = 0,926$$

Le diagramme de cette phase est analogue aux diagrammes des phases obtenues dans l'étude des systèmes ZrO_2 - M_2O_3 formés par la zircone avec certains oxydes de terres rares de type Tl_2O_3.

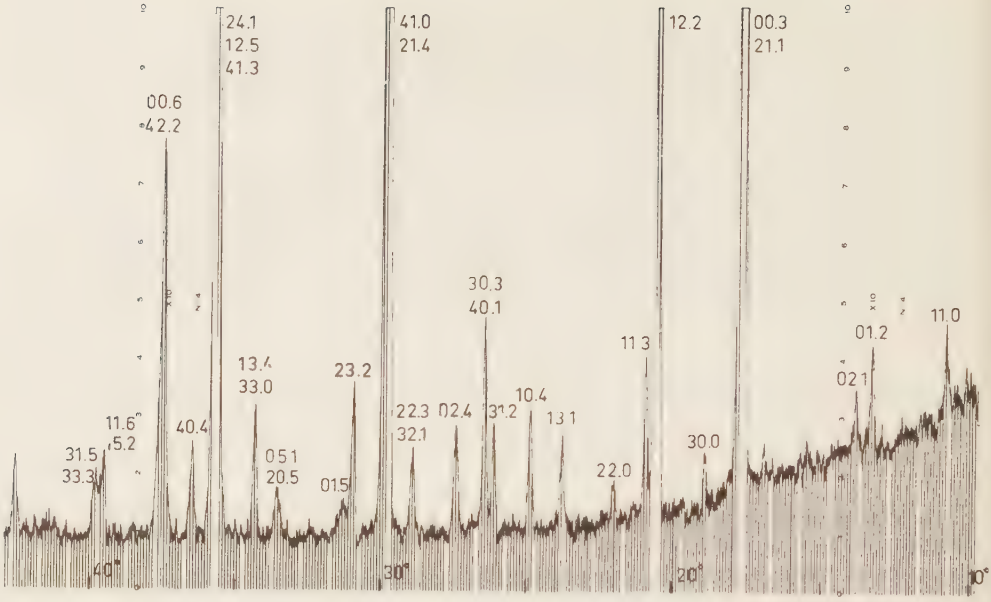
Un traitement plus prolongé à 950°C conduit à la formation d'une nouvelle phase que nous désignons par γ. Cette phase est de couleur jaune. Son diagramme de Debye et Scherrer (fig. 10 b) présente les extinctions spécifiques d'un réseau cubique centré. Il est tout à fait analogue aux diagrammes des oxydes de terres rares de type Tl_2O_3 dont la structure dérive de celle de la fluorine par formation de lacunes ordonnées dans le réseau des anions. Son paramètre cristallin est a = 10,135 Å.

b) L'action de l'ammoniac sur la zircone à 1100°C conduit uniquement à la phase β quelle que soit la durée de chauffage. Nous avons vérifié que la phase γ n'était pas stable à cette température. En effet par chauffage de la phase γ dans l'ammoniac à 1100°C, on observe sa décomposition. Le diagramme de Debye et Scherrer du produit de la décomposition indique la présence d'un mélange de phase β et de nitrure de zirconium.

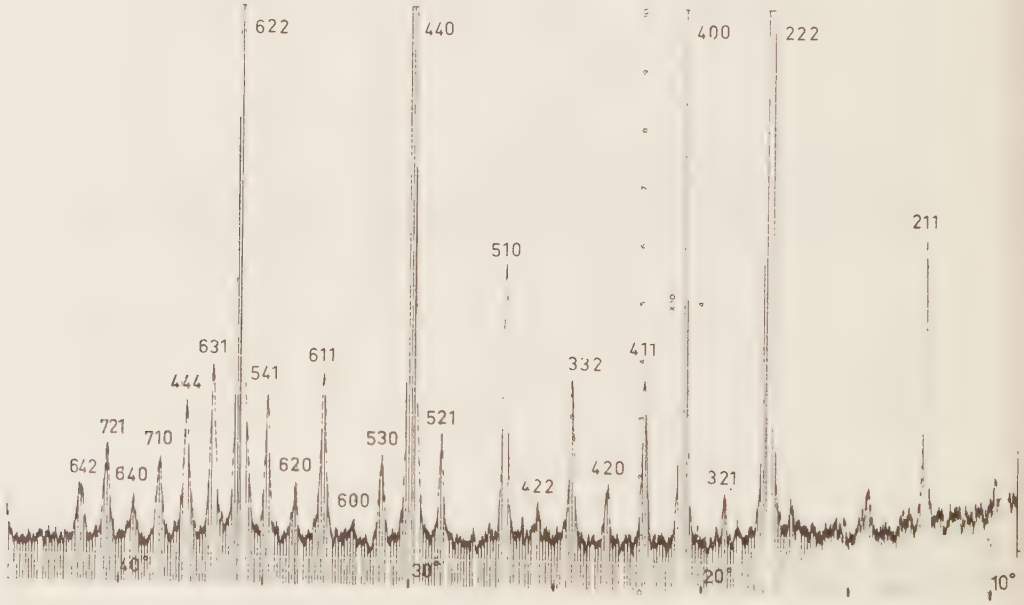
c) L'action de l'ammoniac sur la zircone à température plus élevée conduit à la formation d'une troisième phase que nous désignons par β' par suite des analogies structurales qu'elle présente avec la phase β. Cette phase se forme superficiellement par chauffage au four à image en atmosphère d'ammoniac d'un cube de zircone frittée. On peut également l'obtenir par chauffage de la zircone en poudre dispersée sur support de zircone frittée.

Nous avons vérifié que la phase β n'était pas stable à cette température. En effet, par chauffage au four à image sous ammoniac d'un échantillon de phase β on observe sa décomposition. Le diagramme de Debye et Scherrer du produit de décomposition indique la présence d'un mélange de phase β' et de nitrure ZrN.

La structure de la phase β' est très voisine de celle de la phase β. Son diagramme de Debye et Scherrer se distingue seulement de celui de la phase β par un dédoublement de certaines des interférences intenses correspondant au réseau de type fluorine et par l'apparition de nouvelles raies supplémentaires. L'ensemble du diagramme peut être interprété en admettant l'existence d'une maille rhomboédrique de paramètres :



a



b

Figure 10 - a) Diagramme de Debye et Scherrer de l'oxynitrure de zirconium β (indices hexagonaux) ; b) Diagramme de Debye et Scherrer de l'oxynitrure de zirconium γ.

$$a_{\beta'} = 8,051 \text{ Å} \qquad \alpha_{\beta'} = 72°48'$$

les paramètres de la maille hexagonale correspondante sont :

$$a_{\beta'} = 9,560 \text{ Å} \not\parallel a_{\beta} \qquad c_{\beta'} = 17,60 \text{ Å} \not\parallel 2c \qquad \frac{c}{2a} = 0,920$$

On remarque que le volume de cette maille est double du volume de la maille utilisée pour décrire la phase β.

En résumé, l'action de l'ammoniac sur la zircone conduit à des oxynitrures de zirconium dont la structure dérive de la structure de type fluorine de la zircone. Dans ce cas encore la liaison métal-oxygène impose la structure à la phase mixte formée. L'action de l'ammoniac sur la zircone ne conduit jamais au nitrure de zirconium. Celui-ci n'apparaît que comme produit de décomposition des différents oxynitrures à des températures supérieures à la température de stabilité.

Tous les oxynitrures β, β' et γ se décomposent par chauffage en atmosphère neutre (argon) ou sous vide d'autant plus rapidement que la température est plus élevée. Par chauffage de 100 heures à 1000°C sous vide de la phase γ, on observe sa décomposition partielle en nitrure ZrN et phase β ; celle-ci se décompose ensuite en donnant naissance à la zircone et au nitrure ZrN. A la température du four à image, la décomposition est totale en quelques minutes. Les phases solides ultimes résultant de la décomposition des oxynitrures sont toujours la zircone et le nitrure de zirconium.

Il est remarquable de constater que cette décomposition des oxynitrures en atmosphère inerte ou sous vide intervient à des températures auxquelles ces phases sont stables en atmosphère d'ammoniac.

Les recherches qui seront décrites au chapitre IV vont nous permettre d'interpréter cette observation.

Remarque

Action de l'ammoniac sur l'oxyde de hafnium HfO_2. Nous avons également étudié le comportement de l'oxyde de hafnium HfO_2 chauffé en atmosphère d'ammoniac. On sait que l'oxyde HfO_2 a des propriétés extrêmement voisines de celles de la zircone ; il présente en particulier les mêmes caractéristiques structurales.

Nous avons pu former à basse température des oxynitrures de hafnium β et γ tout à fait semblables à ceux de zirconium. Comme dans le cas de la zircone, il n'est pas possible par réaction directe à une température donnée d'obtenir le nitrure de hafnium.

L'oxynitrure γ est cubique centré de paramètre : a = 10,048 Å.

L'oxynitrure β est rhomboédrique ; les paramètres de la maille hexagonale sont :

$$a_{\beta} = 9,46 \text{ Å} \qquad c_{\beta} = 8,76 \text{ Å}$$

Les constantes du réseau de ces oxynitrures sont légèrement inférieures à celles trouvées pour les oxynitrures de zirconium. On sait en effet que le rayon ionique de Hf^{4+} est légèrement inférieur à celui de Zr^{4+} ($r_{Hf^{4+}} = 0,78$ Å ; $r_{Zr^{4+}} = 0,79$ Å).

D - COMPORTEMENT DE L'ALUMINE ET DE LA ZIRCONE AU FOUR A PLASMA EN PLASMA D'AZOTE

Par attaque de l'alumine par l'azote au four à plasma dans un plasma constitué par un mélange d'argon et d'azote, on obtient des oxynitrures d'aluminium très purs, mais il n'est pas possible de préparer par cette méthode un oxynitrure de composition déterminée.

A la différence de l'alumine, la zircone demeure inaltérée par chauffage dans un plasma d'azote. Au contraire un chauffage en plasma d'azote hydrogéné (azote à 10 % d'hydrogène) conduit, non à l'oxynitrure, mais directement au nitrure de zirconium.

CHAPITRE IV

ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS ET DES STRUCTURES DES OXYNITRURES DE ZIRCONIUM

Les recherches concernant les oxynitrures de zirconium décrites au cours des chapitres II et III peuvent être résumées ainsi :

1/ L'ammoniac réagit sur la zircone en donnant naissance à des oxynitrures de zirconium.

2/ Ces oxynitrures se décomposent par chauffage en atmosphère inerte. Les phases solides résultant de la décomposition sont le nitrure ZrN et la zircone ZrO_2. D'autre part, on n'observe aucune réaction à l'état solide en atmosphère inerte entre les deux composés ZrO_2 et ZrN.

Ces expériences conduisent aux conclusions suivantes :

1/ Les oxynitrures préparés ne constituent pas des phases intermédiaires stables du système de phases solides ZrO_2 - ZrN.

2/ Ils ne sont stables qu'en atmosphère nitrurante. Ces réactions de décomposition sont alors réversibles et l'oxynitrure initial peut être régénéré par chauffage à température convenable des produits de sa décomposition.

On peut donc penser que la teneur en azote des oxynitrures étudiés est supérieure à celle indiquée par la formule $ZrO_{2-2x}N_x$ qui serait celle d'une phase intermédiaire du système ZrO_2 - ZrN. Pour vérifier cette hypothèse nous avons envisagé la préparation des oxynitrures purs par réaction à l'état solide en atmosphère d'ammoniac entre la zircone et le nitrure de zirconium, et déterminé leur composition (23). La description de ces recherches fera l'objet d'une première partie de ce chapitre. Les structures des oxynitrures seront étudiées au cours de la deuxième partie.

Ire PARTIE
PREPARATION ET PROPRIETES CHIMIQUES DES OXYNITRURES DE ZIRCONIUM

A - PREPARATION

Les mélanges de zircone et de nitrure de zirconium contenant de 5 à 90 % ZrN, sont pulvérisés et soigneusement homogénéisés. Puis les échantillons sont comprimés sous forme de cubes et traités en atmosphère d'ammoniac à différentes températures. L'identification des phases solides présentes

est effectuée par radiocristallographie ; on peut en déduire les conclusions suivantes :

a) la phase Υ apparaît seule dans les produits contenant 70 à 75 % de nitrure de zirconium à des températures inférieures à 1000°C

b) la phase β apparaît seule dans un domaine de composition assez important s'étendant de 33 à 43 % ZrN à 900°C et de 25 % à 40 % ZrN à 1200°C

c) la phase β' apparaît seule à haute température dans un domaine de composition s'étendant de 15 % ZrN à 21,5 % ZrN (fig. 11).

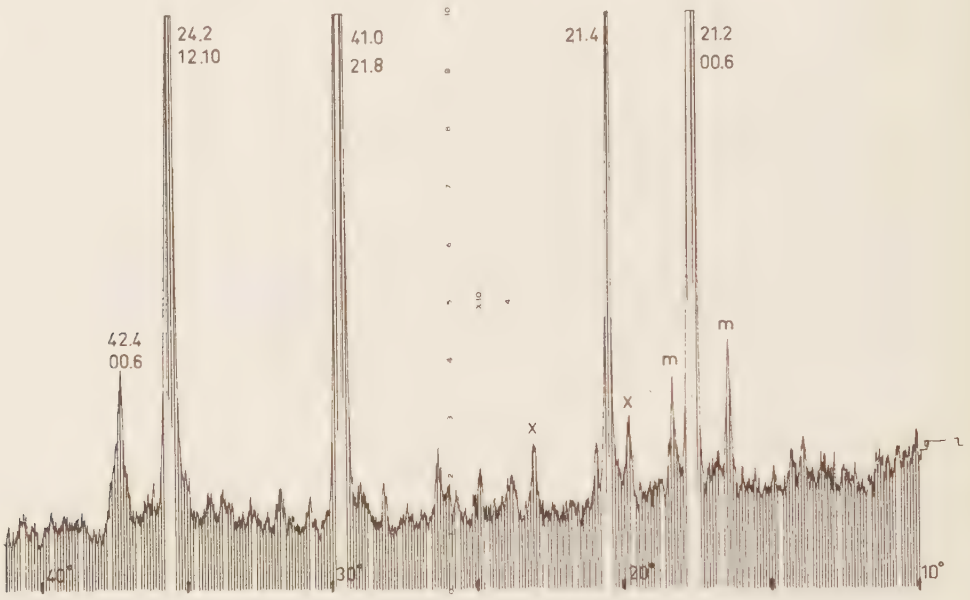


Figure 11 - Diagramme de Debye et Scherrer de l'oxynitrure de zirconium β'. Les raies marquées d'une croix correspondent à des traces de nitrure ZrN ; les raies marquées "m" correspondent à de la zircone monoclinique provenant d'un début de décomposition de l'oxynitrure β' lors du refroidissement.

Remarques

1/ Dans la préparation des oxynitrures β et β', il est possible de substituer l'azote à l'ammoniac, mais dans ces conditions il est particulièrement difficile d'obtenir une réaction complète.

2/ La phase β' se décompose très lentement à la température ordinaire en donnant naissance à la phase β et à la zircone monoclinique. Cette décomposition qui n'est importante qu'après des durées de l'ordre de l'année peut être notablement accélérée par broyage prolongé des échantillons.

B - COMPOSITION DES OXYNITRURES DE ZIRCONIUM

Les expériences précédemment décrites ont montré qu'il n'existait pas de phase intermédiaire $ZrO_{2-2x}N_x$ dans le système ZrO_2 - ZrN. Elles ont

conduit à envisager pour les oxynitrures préparés une formule générale de type $ZrO_{2-2x}N_x$. Pour déterminer la composition des oxynitrures il est donc indispensable :

a) de connaître la teneur en nitrure ZrN de chacun des oxynitrures. Cette détermination a été effectuée par dosage radiocristallographique des produits de la décomposition.

b) de connaître la teneur totale en azote de chaque oxynitrure. Cette détermination a été effectuée par dissolution acide de l'oxynitrure et dosage de l'ion NH_4^+ formé.

Les oxynitrures sont insolubles dans les solutions d'acide chlorhydrique. Au contraire l'acide fluorhydrique à 40 % les dissout lentement en faisant passer l'azote à l'état NH_4^+. Les prises d'essai utilisées pour ces dosages sont de 30 à 75 mg (oxynitrure γ) ou de 100 à 150 mg (oxynitrures β et β'). Les échantillons sont d'abord traités à l'eau bouillante pour éliminer l'ammoniac qui a pu être adsorbé au cours des traitements thermiques puis attaqués par une solution à 40 % d'acide fluorhydrique à froid. La dissolution est totale en quelques heures, et la solution obtenue est étendue à 500 cm^3 par de l'eau distillée. A partir de cette solution le dosage est effectué suivant le mode opératoire indiqué pour les oxynitrures de vanadium (chapitre II, page 28).

On peut déduire de nos résultats les conclusions suivantes :

1/ La teneur réelle en azote des oxynitrures de zirconium est supérieure à celle que l'on peut déduire de la teneur en nitrure.

2/ Dans le diagramme ternaire Zr - O - N les points représentatifs des oxynitrures ne se situent pas sur la droite joignant les points représentatifs de l'oxyde ZrO_2 et du nitrure ZrN mais sur la droite joignant les points représentatifs de l'oxyde ZrO_2 et d'un nitrure hypothétique Zr_3N_4(*).

3/ La décomposition des oxynitrures par chauffage sous ammoniac ou sous argon se produit avec élimination d'azote suivant les réactions :

$$\text{sous ammoniac } [\text{oxynitrure } \gamma] \longrightarrow [\text{oxynitrure } \beta \text{ ou } \beta'] + ZrN + N_2$$

$$[\text{oxynitrure } \beta] \longrightarrow [\text{oxynitrure } \beta'] + ZrN + N_2$$

$$\text{sous argon } \left[\begin{matrix}\text{oxynitrure} \\ \beta',\ \beta \text{ ou } \gamma\end{matrix}\right] \longrightarrow ZrO_2 + ZrN + N_2$$

C - DIAGRAMMES DE PHASES

Ces expériences nous permettent de tracer le diagramme d'équilibre du système ternaire Zr - O - N.

1/ Nous décrirons d'abord le diagramme pseudo-binaire entre les points représentatifs des compositions ZrO_2 et $ZrN_{4/3}$ (fig. 12). Les trois oxynitrures présentent chacun un assez large domaine d'homogénéité. Il est possible qu'il existe une transition continue en fonction de la composition entre les phases

---

(*) voir note pag. 62

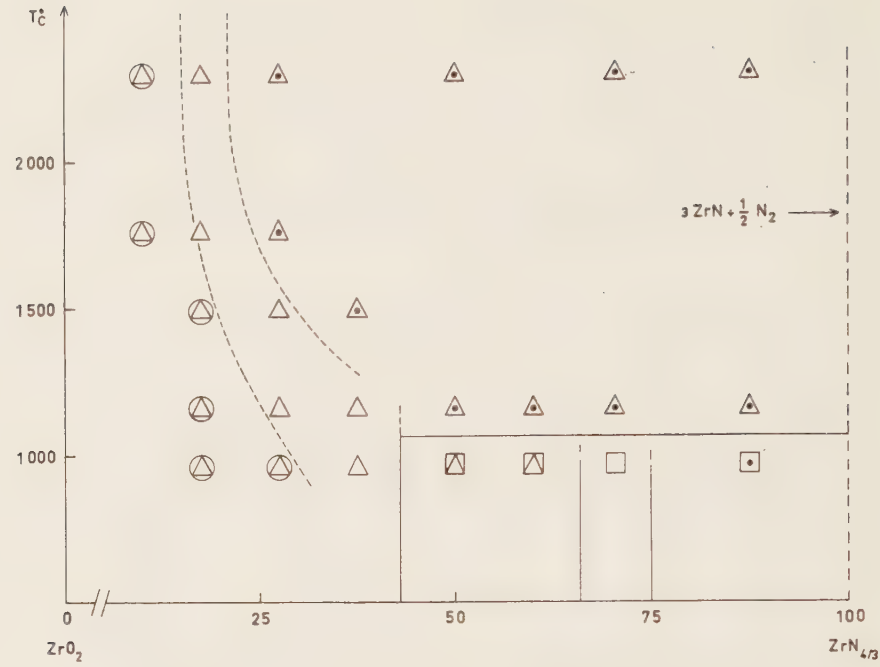


Figure 12 - Diagramme de phases entre les points représentatifs ZrO_2 et $ZrN_{4/3}$ du système ternaire Zr - O - N

○ Zircone ZrO_2 □ Oxynitrure γ

△ Oxynitrure β ou β' • 3 ZrN + 1/2 N_2

β et β'. Ce point est difficile à préciser : d'une part les diagrammes de Debye et Scherrer des deux phases sont extrêmement voisins et les dédoublements des raies intenses de la phase β' sont très faibles. D'autre part il est très difficile dans les échantillons contenant moins de 25 % de nitrure d'éliminer les traces de zircone monoclinique provenant d'un début de la décomposition au cours du refroidissement.

Comme nous le montrerons par l'étude de leurs structures les trois phases oxynitrures dérivent des trois composés $Zr_7O_{11}N_2$, $Zr_7O_8N_4$ et Zr_2ON_2 qui correspondent respectivement aux compositions suivantes :

21,5 % ZrN (11 ZrO_2, 3 $ZrN_{4/3}$)

43 % ZrN (4 ZrO_2, 3 $ZrN_{4/3}$)

et 75 % ZrN (ZrO_2, 3 $ZrN_{4/3}$).

On remarque que ces compositions correspondent à la limite du domaine d'homogénéité du côté riche en nitrure. Les différentes phases oxynitrures peuvent donc être considérées comme des solutions solides de la zircone dans chacun de ces composés. Signalons que la phase γ obtenue par action de l'ammoniac sur la zircone ne contient que 66 % de nitrure. C'est donc l'oxynitrure γ le plus riche en zircone qui est obtenu de cette manière.

Notre étude nous a permis de mettre en évidence entre ces différentes phases, les domaines polyphasés suivants du diagramme d'équilibre :

zircone + oxynitrure β ou β' suivant la température

oxynitrure β + oxynitrure γ

oxynitrure β ou β' + nitrure ZrN + azote

oxynitrure γ + nitrure ZrN + azote.

2/ Nous pouvons maintenant préciser le diagramme ternaire Zr - O - N dans le domaine ZrO_2 - ZrN - N - O. Les sections isothermes 1000°C, 1200°C et 2000°C sont représentées figure 13. Les phases présentes dans les domaines situés au-dessous de la ligne ZrO_2 - $ZrN_{4/3}$ ont été mises en évidence au cours de la formation des oxynitrures en atmosphère nitrurante ; les phases présentes dans les domaines situés au-dessus de la ligne ZrO_2 - $ZrN_{4/3}$ ont été mises en évidence par décomposition sous vide des oxynitrures aux températures considérées.

Les expériences effectuées en plasma d'azote hydrogéné et que nous avons décrite au chapitre III D montrent que l'oxynitrure β' n'est pas stable dans ces conditions. Il est décomposé à la fusion, même en atmosphère nitrurante, en zircone et nitrure. Le diagramme de phases ne présente donc plus à la température de fusion que la zircone et le nitrure de zirconium.

D - MODE DE LIAISON DANS LES OXYNITRURES DE ZIRCONIUM

Les structures des oxynitrures de zirconium dérivent de la structure de type fluorine de la zircone. A partir des diagrammes de Debye et Scherrer nous avons pu calculer les distances Zr - A (A = oxygène ou azote) dans les différentes phases du système ZrO_2, oxynitrures β, β' et γ, nitrure ZrN (22). Nos résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

$(Zr - O)_\alpha$	$(Zr - A)_{\beta'}$	$(Zr - A)_\beta$	$(Zr - A)_\gamma$	$(Zr - N)_{ZrN}$
2,212 Å	2,209 Å	2,208 Å	2,194 Å	2,288 Å

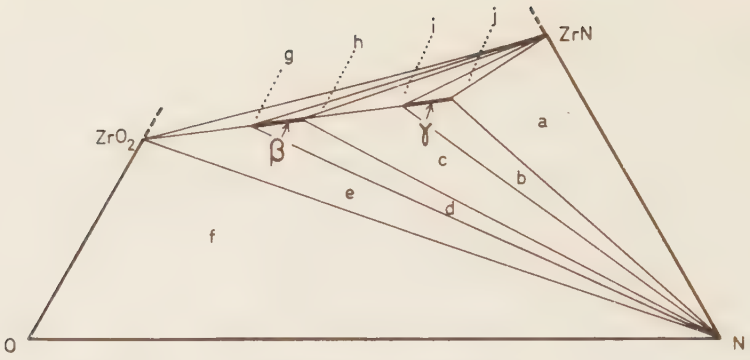
L'examen de ce tableau montre que les distances Zr - A mesurées dans les oxynitrures β, β', γ, sont voisines de la valeur de la distance Zr - O mesurée dans la zircone. Elles sont au contraire notablement inférieures à la valeur de la distance Zr - N mesurée dans le nitrure métallique.

D'autre part, les oxynitrures de zirconium ne présentent pas à la température ordinaire la conductibilité de type métallique observée dans le nitrure ZrN.

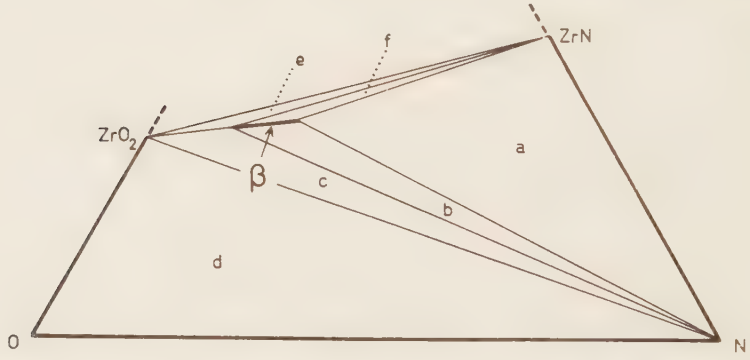
On peut conclure de ces deux résultats que le mode de liaison de l'azote dans les phases mixtes β', β, γ, n'est pas de type métallique. On remarque que dans les formules proposées, l'électroneutralité des oxynitrures est réalisée en admettant la présence d'azote au degré d'oxydation 3.

Il semble donc que l'on puisse considérer ces oxynitrures comme des composés intermédiaires entre la zircone et un nitrure de zirconium IV qui n'existe pas à l'état pur(*). On notera que les différents oxynitrures contenant de l'azote à l'état d'oxydation 3 sont d'autant moins stables que la teneur en azote est plus élevée : la température de décomposition sous ammoniac diminue depuis l'oxynitrure β' (21,5 % ZrN) jusqu'à l'oxynitrure β (43 % ZrN) et à l'oxynitrure γ (75 % ZrN).

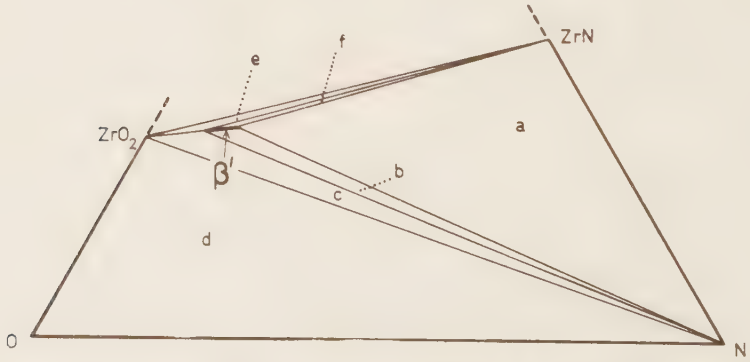
(*) voir note page 62



a : 1000°C domaines a : γ + ZrN + N_2 d : ε + N_2 g : ZrO_{2m} + β + ZrN
b : γ + N_2 e : ZrO_{2m} + β + N_2 h : β + ZrN
c : γ + ε + N_2 f : ZrO_{2m} + O_2 + N_2 i : β + γ + ZrN
j : γ + ZrN



b : 1200°C domaines a : ε + ZrN + N_2 c : ZrO_{2q} + ε + N_2 e : ZrO_{2q} + β + ZrN
b : ε + N_2 d : ZrO_{2q} + O_2 + N_2 f : β + ZrN



c : 2000°C domaines a : β' + ZrN + N_2 c : ZrO_{2q} + ε' + N_2 e : ZrO_{2q} + β' + ZrN
b : β' + N_2 d : ZrO_{2q} + O_2 + N_2 f : β' + ZrN

Figure 13 - Sections isothermes du diagramme ternaire Zr - O - N dans la région ZrO_2 - ZrN - N - O

On peut rapprocher ces résultats de ceux obtenus dans l'étude de composés ternaires formés entre l'azote, le lithium et certains métaux (aluminium, germanium, titane, vanadium, niobium, tantale, chrome, molybdène, tungstène) (24, 25, 26). Dans ces composés Li_3AlN_2, Li_5GeN_3, Li_5TiN_3, Li_7VN_4, Li_7NbN_4, Li_7TaN_4, Li_9CrN_5, Li_9MoN_5, Li_9WN_5, l'azote est présent au degré d'oxydation 3. Ces composés constituent donc des phases intermédiaires entre le nitrure de lithium Li_3N et un nitrure correspondant au degré d'oxydation maximum du métal considéré. Or à l'exception des nitrures AlN et Ge_3N_4, les autres nitrures de ce type sont inconnus à l'état pur. La présence de lithium a donc pour effet de stabiliser des liaisons métal-azote de type non métallique. On peut penser que l'oxygène joue un rôle analogue dans les oxynitrures de zirconium considérés.

Remarque sur le rôle de l'ammoniac dans la formation des oxynitrures de zirconium

Au cours de son action sur la zircone pure l'ammoniac agit à la fois comme nitrurant et comme réducteur. Ces deux réactions de nitruration et de réduction sont simultanées. En effet la zircone demeure inaltérée en atmosphère d'azote pur à toute température et l'action de l'hydrogène pur est toujours limitée à la formation de zircone non stoechiométrique. En atmosphère d'ammoniac au contraire cette action réductrice est suffisante pour permettre l'élimination d'oxygène et son remplacement par de l'azote. La réaction réduction-nitruration peut alors se poursuivre de proche en proche. On peut envisager une représentation schématique de la réaction :

$$12\ Zr^{4} + 6\ O^{--} + 6\ H_2 \longrightarrow 6\ \square + 6\ H_2O + 12\ Zr^{3+} \qquad (1)$$

$$12\ Zr^{3+} + 4\ N°\ (g) \longrightarrow 12\ Zr^{4+} + 4\ N^{3-} \qquad (2)$$

Si l'on effectue la réaction à l'état solide entre la zircone et le nitrure de zirconium en atmosphère d'ammoniac, le zirconium présent à l'état métallique dans le nitrure et qui est un élément plus électropositif que l'hydrogène réduit la zircone. Les trois quarts de l'azote de l'oxynitrure formé proviennent alors de la phase solide nitrure N° (s) et un quart seulement de la phase gazeuse ammoniac : N° (g)

$$9\ Zr^{4+} + 3\ Zr° \longrightarrow 12\ Zr^{3+} \qquad (1)$$

$$12\ Zr^{3+} + 3\ N°\ (s) + N°\ (g) \longrightarrow 12\ Zr^{4+} + 4\ N^{3-} \qquad (2)$$

Dans les deux schémas envisagés, la réaction (1) est toujours très limitée. C'est la réaction (2) qui lui permet de se poursuivre de proche en proche puisqu'elle ramène chaque zirconium à son degré d'oxydation normal. La vitesse de formation de l'oxynitrure est alors déterminée par la vitesse de la réaction (1).

IIe PARTIE
STRUCTURES DES OXYNITRURES DE ZIRCONIUM

Comme nous l'avons indiqué, les structures des oxynitrures de zirconium dérivent de celle de la zircone. Nous rappellerons donc tout d'abord quelques caractéristiques structurales de ce composé.

A - RAPPEL DE QUELQUES CARACTERISTIQUES STRUCTURALES DE LA ZIRCONE

La zircone présente deux variétés allotropiques stables :

1/ La forme monoclinique stable au-dessous de 1050°C de paramètres

$$a = 5,147\ \text{Å} \quad b = 5,210\ \text{Å} \quad c = 5,314\ \text{Å} \quad \beta = 80°48'$$

2/ La forme quadratique stable au-dessus de 1050°C, de paramètres

$$a = 5,085\ \text{Å} \quad c = 5,166\ \text{Å} \quad \left(\frac{c}{a} = 1,016\right)$$

La forme quadratique ne peut être conservée par trempe à la température ordinaire ; elle se transforme toujours en donnant la forme monoclinique. On peut cependant la préparer à l'état métastable par cristallisation de zirconium amorphe précipitée à partir d'un sel de zirconium.

Les structures des deux variétés dérivent par déformation de la structure cubique type fluorine. La structure cubique idéale n'existe pas pour la zircone pure, mais elle peut être stabilisée par addition de différents oxydes de métaux bivalents et trivalents (2) par exemple, les oxydes de terres rares notamment ceux de type Tl_2O_3 (Gd_2O_3, Dy_2O_3, Yb_2O_3, Y_2O_3, Sc_2O_3) (7, 27).

La dissolution d'oxydes de terres rares A_2O_3 dans la zircone entraîne la formation à haute température d'une solution solide très étendue. A mesure que la teneur en oxyde de terres rares augmente, le remplacement d'ions Zr^{4+} par des ions A^{3+} entraîne la formation de lacunes anioniques. La solution solide formée est donc une solution solide lacunaire présentant des lacunes dans le réseau des ions oxygène et dont la formule générale peut s'écrire :

$$Zr_{1-x}\ A_x\ O_{2-x/2}\ \square_{x/2}$$

Toutes les phases rencontrées dans les systèmes ZrO_2 - A_2O_3 (A_2O_3 = oxydes de terres rares de type Tl_2O_3) ont des structures dérivant plus ou moins directement de la structure fluorine de la zircone. On rencontre ainsi dans le système :

1/ La solution solide cubique de type fluorine (zircone stabilisée).

2/ Des phases dérivant de cette solution solide cubique par simple déformation de la maille : les solutions solides quadratiques à faible teneur en oxydes d'addition (jusqu'à 7 %) (27). Ce phénomène se traduit par le dédoublement de certaines raies de diffraction du diagramme de la zircone cubique : (200), (220), (311), (400).

3/ Des phases dont la structure dérive de celle de la zircone cubique par modification de la répartition des cations Zr^{4+} et A^{3+} dans le réseau cationique, des ions oxygène et des lacunes dans le réseau anionique. C'est le cas de la phase de type pyrochlore (28) et de la phase de type Tl_2O_3, solution solide primaire de la zircone dans l'oxyde de terres rares. Ces deux phases peuvent donc être considérées comme des phases ordonnées dont la structure dérive de celle de la solution solide cubique de type fluorine. Le diagramme de Debye et Scherrer présente des raies supplémentaires par rapport au diagramme de la solution solide cubique. Ce phénomène conduit à la description de la structure à l'aide d'une maille multiple de celle de la zircone cubique.

L'établissement de l'ordre dans la répartition des lacunes du réseau anionique entraîne une distorsion du réseau primitif des cations.

4/ Des phases dont la structure dérive de celle de la zircone cubique par suite des deux modifications précédentes. Dans ce cas le diagramme de Debye et Scherrer présente à la fois un dédoublement des raies fondamentales correspondant à la zircone et un système de raies supplémentaires. On peut citer comme exemple de telles modifications les phases des systèmes :

$$ZrO_2 - Sc_2O_3 \text{ et } ZrO_2 - Yb_2O_3 \qquad (6, 7)$$

Les oxynitrures de zirconium constituent des phases présentant des caractères voisins de ceux que nous venons de rappeler pour les phases des systèmes zircone-oxyde de terres rares. La structure dérive de celle de la zircone par substitution partielle d'azote à l'oxygène et formation de lacunes dans le réseau anionique. La formule générale s'écrit :

$$ZrO_{2-2x}\ N_{4x/3}\ \square_{2x/3}$$

Les oxynitrures β et γ présentent des diagrammes de Debye et Scherrer constitués de raies intenses correspondant à celles de la zircone cubique et d'un système de raies supplémentaires (22). Ils constituent des phases dérivant de la zircone cubique par répartition ordonnée des lacunes dans le réseau anionique (modification type 3°). Le diagramme de Debye et Scherrer de l'oxynitrure β' est voisin de celui de l'oxynitrure β mais on observe un léger dédoublement des raies fondamentales (22) (modification type 4°).

B - STRUCTURE DE L'OXYNITRURE γ (fig. 10 b)

Dans le diagramme de Debye et Scherrer les raies correspondant à la zircone cubique sont accompagnées d'un grand nombre de raies supplémentaires conduisant à interpréter l'ensemble du diagramme à l'aide d'une maille cubique d'arête double :

$$a = 10,135 \text{ Å}$$

Le diagramme présente les extinctions spécifiques d'un réseau cubique centré. Les intensités des différentes interférences sont caractéristiques de la structure de type Tl_2O_3.

L'oxynitrure γ le plus riche en azote, correspond à la formule Zr_2ON_2. On peut considérer ce composé que nous désignons par γ_0 comme dérivant de l'oxyde type A_2O_3 par substitution de deux ions oxygène sur trois par des ions azote. La phase γ peut alors être considérée comme une solution solide de la zircone dans l'oxynitrure γ_0 (Zr_2ON_2). Cette solution solide correspond à la solution solide de type Tl_2O_3 de la zircone dans les oxydes de terres rares.

Dans la structure idéale type Tl_2O_3, les cations et les anions sont répartis aux noeuds d'un réseau fluorine. Les cations occupent la totalité des sites cationiques, mais 25 % des sites anioniques demeurent inoccupés. L'existence de ces lacunes provoque une déformation de la structure se traduisant par un déplacement de 3 cations sur 4 par rapport à leurs positions idéales. La maille d'arête double de celle de la fluorine contient 32 cations et 48 anions ; 16 sites anioniques demeurent inoccupés.

Deux interprétations détaillées de la structure ont été proposées (29, 30). Toutes deux admettent les mêmes positions anioniques et cationiques dans la structure et par conséquent les mêmes positions pour les sites anioniques vacants. Elles ne diffèrent que par la nature du déplacement imposé aux ions. Selon Zachariasen (29) l'oxyde Tl_2O_3 appartient au groupe d'espace $I2_13(T^5)$

24 atomes d'oxygène en (24 c)

24 atomes d'oxygène en (24 c)

12 atomes de thallium en (12 b) sur les axes binaires

12 atomes de thallium en (12 b) sur les axes binaires

8 atomes de thallium en (8 a) sur les axes ternaires ; le degré de symétrie est 24.

La seconde interprétation (Pauling et Shappell) (30) conduit à placer l'oxyde Tl_2O_3 dans le groupe d'espace $Ia3(T_h^7)$

48 atomes d'oxygène en (48 c)

24 atomes de thallium en (24 d) sur les axes binaires

8 atomes de thallium en (8 b) sur les axes ternaires et les centres le degré de symétrie est 48.

Une projection idéale de la structure Tl_2O_3 est représentée figure 14. Les éléments de symétrie représentés sont ceux de l'interprétation de Zachariasen (29). Chaque atome de thallium est ainsi placé au centre d'un cube (cube de coordination) aux sommets duquel se trouvent huit sites anioniques dont deux sont inoccupés. Ces sites vacants sont situés sur les axes ternaires. On distingue alors deux sortes d'atomes de thallium selon que les deux lacunes associées sont sur deux sommets opposés du cube (8 Tl_1 sur les axes ternaires) ou sur deux sommets opposés d'une face du cube (24 Tl_{11} sur les axes binaires).

Mais aucune des deux interprétations ne permet de différencier deux atomes d'oxygène sur trois et par conséquent d'assigner une position déterminée aux atomes d'oxygène par rapport aux atomes d'azote dans l'arrangement de l'oxynitrure γ. En effet, les sites anioniques inoccupés sont répétés 16 fois dans le cube centré par les opérations de symétrie puisqu'ils sont placés sur des axes ternaires. Chacun des autres sites anioniques n'étant placé sur aucun élément de symétrie est répété 48 fois.

Pour décrire la structure de l'oxynitrure γ (23) on peut donc utiliser comme modèle la structure de l'oxyde Tl_2O_3 en substituant au hasard deux atomes d'azote à deux atomes d'oxygène sur trois. Sa formule doit donc s'écrire Zr_2X_3 en définissant un anion moyen :

$$X = \frac{ON_2}{3}$$

Si au contraire on admet que l'électroneutralité du composé est réalisée localement, chaque atome de zirconium doit être entouré de deux atomes d'oxygène et de quatre atomes d'azote. Deux sommets du cube de coordination restent donc toujours inoccupés. Cette répartition n'est possible que par suppression des axes ternaires responsables de la correspondance de tous les anions dans les opérations de symétrie de la structure Tl_2O_3. Le degré de symétrie est alors divisé par trois et l'oxynitrure γ se place dans cette hypothèse dans

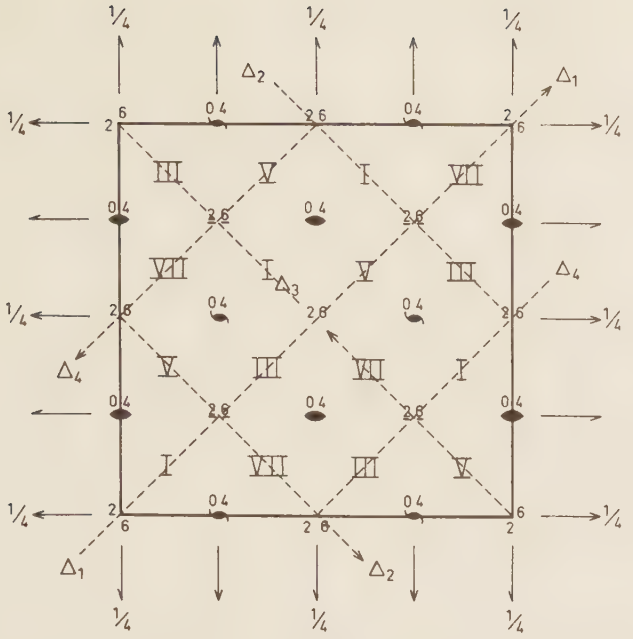


Figure 14 - Projection orthogonale idéale de la structure Tl_2O_3. Les éléments de symétrie indiqués sont ceux du groupe $I2_12_12_1$ ($I2_13$ avec les axes ternaires). Les cotes sont toutes exprimées en huitièmes :

- celles des sites anioniques vacants sont indiquées en chiffres romains (exemple III : lacune à la cote 3/8, trois oxygène aux cotes 1/8, 5/8, 7/8)
- celles des sites cationiques en chiffres arabes. Les Tl_1 (Zr_d) sont soulignés

une classe de la symétrie orthorhombique 222 ou mmm. Les positions des atomes sont alors (en admettant pour la structure Tl_2O_3 l'interprétation de Zachariasen (29)) :

4 × 8 atomes d'azote en (8 d)

2 × 8 atomes d'oxygène en (8 d)

8 atomes de zirconium en (8 d)

2 × 4 atomes de zirconium en (4 c) sur les axes binaires

2 × 4 atomes de zirconium en (4 b) sur les axes binaires

2 × 4 atomes de zirconium en (4 a) sur les axes binaires

du groupe d'espace $I2_12_12_1(D_2^9)$; degré de symétrie 8.

On est ainsi conduit à distinguer quatre sortes d'atomes de zirconium selon les positions relatives des deux atomes d'oxygène, des quatre atomes d'azote et des deux lacunes aux sommets du cube de coordination (fig. 15).

La répartition des lacunes dans la structure Tl_2O_3 a été étudiée selon la direction [111] par Lefèvre, Brauer et Baernighausen (31). Ces auteurs ont envisagé une maille hexagonale dont l'axe A6 serait confondu avec un axe A3 du réseau cubique. Les coordonnés x_h, y_h, z_h d'un atome dans cette maille

hexagonale se déduisent des coordonnés x_c, y_c, z_c dans la maille cubique par les formules de transformation :

$$x_h = \frac{1}{3}(2x_c - y_c - z_c)$$

$$y_h = \frac{1}{3}(x_c + y_c - 2z_c)$$

$$z_h = \frac{2}{3}(x_c + y_c + z_c)$$

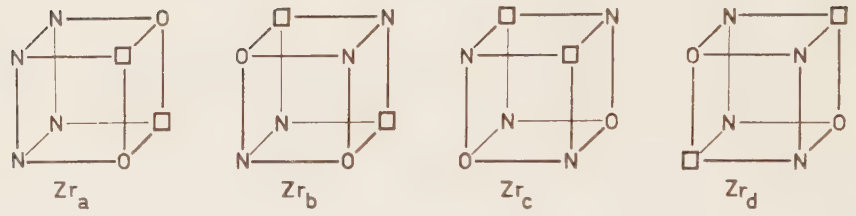


Figure 15 - Les quatres types d'environnement des atomes de zirconium de l'oxynitrure γ. Les 24 Zr des positions a, b, c du groupe D_2^9 sont sur les axes binaires ; ils se correspondent dans la symétrie cubique (24 Zr_{II}). Les 8 Zr en position d sont les 8 Zr_I, centres de symétrie du groupe D_{2h}^{27}.

Les auteurs ont déduit de cette étude que selon la direction [111] cubique ou [00.1] hexagonale, la structure Tl_2O_3 était constituée par une série de plans ne contenant que des atomes d'une même espèce. Ils ont également déterminé la répartition des lacunes dans la plan (111) ne contenant que les sites anioniques (fig. 16).

Pour l'oxynitrure γ_0, un calcul analogue permet de localiser dans un tel plan les atomes d'oxygène et d'azote ainsi que les sites anioniques vacants (fig. 17). On vérifie ainsi que le passage de la structure Tl_2O_3 à la structure Zr_2ON_2 ordonnée, exige la suppression des axes ternaires.

C - STRUCTURE DE L'OXYNITRURE β (14, 22, 23)

Le diagramme de Debye et Scherrer de l'oxynitrure β (fig. 10 a) présente d'une part les interférences de la zircone cubique comme celui de l'oxynitrure γ, d'autre part un nouvel ensemble de raies supplémentaires qui conduisent à envisager une maille rhomboédrique de paramètres :

$$u = 6,246 \text{ Å} \qquad \alpha = 99°35'$$

Les paramètres de la maille hexagonale correspondante sont :

$$a = 9,540 \text{ Å} \quad c = 8,834 \text{ Å} \quad \frac{c}{a} = 0,926$$

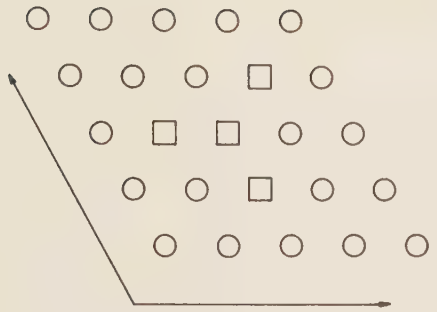


Figure 16 - Répartition des lacunes et des atomes d'oxygène de la structure Tl_2O_3

○ ion oxygène

□ site inoccupé ou lacune d'oxygène.

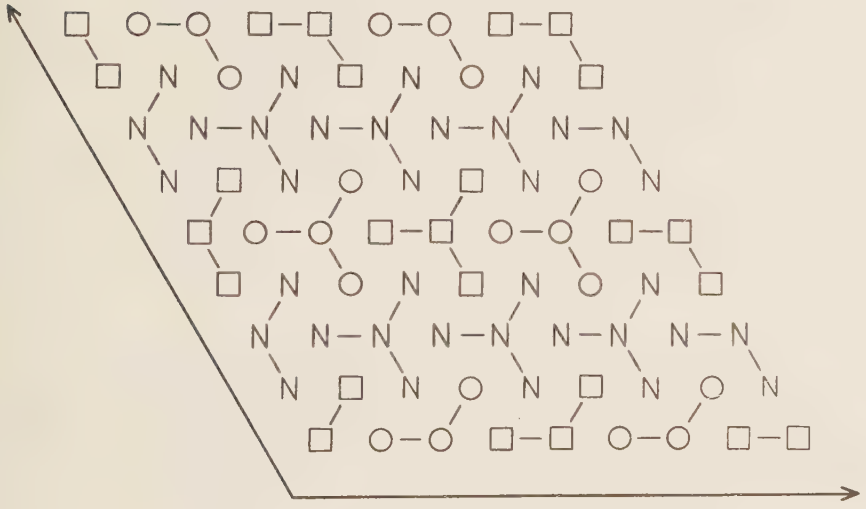


Figure 17 - Répartition des atomes d'oxygène et d'azote et des sites anioniques vacants dans un plan (111) de l'oxynitrure Y_0.

La maille rhomboédrique a un volume de l'ordre de 232 $\mathring{A}^3$ ce qui correspond à 7 groupements de type ZrO_2.

L'interprétation de l'ensemble du diagramme est indiquée dans le tableau suivant :

d Å	θ	sin θ, observés	10^4 calculés	hk.l
4,7647	10,82	352	351,6	11.0
3,9025	13,25	525	527,2	01.2
3,7498	13,80	569	571,3	02.1
2,9516	*17,64*	*918*	*922,5*	*00.3*
			922,9	*21.1*
2,7613	18,90	1049	1054,8	30.0
2,5516	*20,52*	*1228*	*1230,4*	*12.2*
2,5096	20,88	1271	1274,1	11.3
2,3877	22,00	1403	1406,4	22.0
2,2200	23,76	1623	1626,1	13.1
2,1364	24,75	1753	1757,2	10.4
2,0338	26,09	1934	1934	31.2
2,0137	26,37	1973	1977,3	30.3
			1977,7	40.1
1,9488	27,32	2107	2108,8	02.4
1,8536	28,85	2328	2328,9	22.3
			2329,3	32.1
1,8035	*29,73*	*2460*	*2461,2*	*41.0*
			2460,4	*21.4*
1,7417	30,90	2637	2636,8	23.2
1,7292	31,15	2676	2679,7	01.5
1,6249	33,40	3030	3032,5	05.1
			3031,3	20.5
1,5905	34,22	3162	3163,6	13.4
			3164,4	33.0
1,5380	*35,56*	*3382*	3384,1	*24.1*
			3382,9	*12.5*
			3383,7	*41.3*
1,5083	36,37	3516	3515,2	40.4
1,4726	*37,40*	*3690*	*3690*	*00.6*
			3691,5	*42.2*
1,4067	39,48	4043	4043	15.2
			4041,6	11.6
1,4002	39,70	4080	4086,9	33.3
			4086,1	31.5
1,3229	42,54	4571	4570,0	05.4
			4570,8	25.0
1,2982	43,55	4746	4746,4	34.2
1,2923	43,80	4791	4789,3	23.5
1,2747	*44,56*	*4923*	*4921,6*	*24.4*
			5139,7	10.7
1,2476	45,80	5140	5141,7	06.3
			5142,1	16.1
1,2310	46,60	5279	5273	51.4
1,2065	47,84	5495	5491,3	02.7
			5493,3	52.3
			5842,9	21.7
1,1700	49,86	5844	5844,1	42.5
			5845,3	70.1
1,1399	51,69	6157	6152,8	07.2
			6151,2	41.6
1,1055	54,00	6545	6546,1	13.7
			6548,1	44.3

Les interférences soulignées correspondent aux interférences de la zircone cubique type fluorine.

Ce diagramme de Debye et Scherrer est tout à fait analogue à ceux que l'on observe pour certaines phases de systèmes ZrO_2 - A_2O_3 (A_2O_3 = oxyde de terres rares type Tl_2O_3), notamment dans les systèmes ZrO_2 - Sc_2O_3 et ZrO_2 - Yb_2O_3, pour des teneurs en oxyde de terres rares voisines de 40 %, soit au voisinage de la composition 3 ZrO_2, 2 A_2O_3 (6, 7). On peut rattacher ces phases à des composés $Zr_3Sc_4O_{12}$ et $Zr_3Yb_4O_{12}$ analogues aux sous-oxydes Tb_7O_{12} et Pr_7O_{12} (32) composés intermédiaires entre TbO_2 et Tb_2O_3 d'une part, PrO_2 et Pr_2O_3 d'autre part. Signalons encore l'existence du composé UY_6O_{12} (UO_3, 3 Y_2O_3) (33). De telles phases apparaissent lorsque les cations intervenant dans le composé sont de dimensions suffisamment voisines.

De la même manière l'oxynitrure β peut être considéré comme un composé intermédiaire entre la zircone et l'oxynitrure γ. L'oxynitrure β le plus riche en azote (β_0) correspond à la composition $Zr_7O_8N_4$ ou 3 ZrO_2, 2 Zr_2ON_2, ou en considérant l'anion moyen X précédemment défini 3 ZrO_2, 2 Zr_2X_3. On remarquera qu'un seul cation (Zr^{4+}) intervient dans ce composé et que les dimensions des anions O^{--} et X sont voisines.

Ces phases dérivées de la fluorine peuvent être décrites à l'aide d'une maille rhomboédrique contenant 7 cations et 12 anions, 2 sites anioniques restant vacants. Ces deux lacunes sont nécessairement placées sur le seul axe ternaire restant de la symétrie cubique de la fluorine. La symétrie la plus élevée compatible avec l'édifice type fluorine et les conditions imposées par le fait que deux sites anioniques restent inoccupés, est représentée par le groupe d'espace $R\bar{3}(C_{3i}^2)$. La figure 18 représente une projection sur le plan (00.1) de la structure idéale de l'oxynitrure β. Nous n'avons pas tenu compte de la possible distorsion du réseau de zirconium. C'est la projection perpendiculairement à un axe ternaire d'un réseau cubique compact. A chaque atome de zirconium dont nous avons représenté la projection sont associés deux sites anioniques aux cotes + 1/4 et - 1/4. Nous avons indiqué en outre la maille rhomboédrique et la maille hexagonale correspondante.

Il passe un axe ternaire inverse perpendiculaire au plan (00.1) par chaque sommet de la maille rhomboédrique ; c'est donc à la verticale de chaque atome de zirconium placé aux sommets de la maille que se trouvent les sites anioniques vacants.

Les 12 sites anioniques restant de la maille rhomboédrique sont occupés par 8 atomes d'oxygène et 4 atomes d'azote.

Si l'on admet comme pour l'oxynitrure γ que l'électroneutralité du composé est réalisée localement, l'atome de zirconium placé au sommet de la maille est nécessairement entouré de 4 atomes d'azote et de 2 atomes d'oxygène, c'est-à-dire de 6 atomes X. Les sites anioniques vacants sont placés sur l'axe ternaire donc sur 2 sommets opposés du cube de coordination. C'est l'environnement d'un zirconium du type d (Zr_1) de l'oxynitrure γ. Les 6 autres sites anioniques de la maille sont tous occupés par des atomes d'oxygène. A l'intérieur de la maille, les atomes de zirconium sont entourés de 4 atomes d'oxygène et de 3 atomes statistiques X. Un sommet du cube de coordination reste inoccupé.

Si l'atome de zirconium Zr_1 garde sa propriété d'être centre de symétrie comme l'atome de thallium Tl_1 de l'interprétation de Pauling de la maille Tl_2O_3, l'oxynitrure β appartient au groupe d'espace $R\bar{3}$ (degré de symétrie 6),

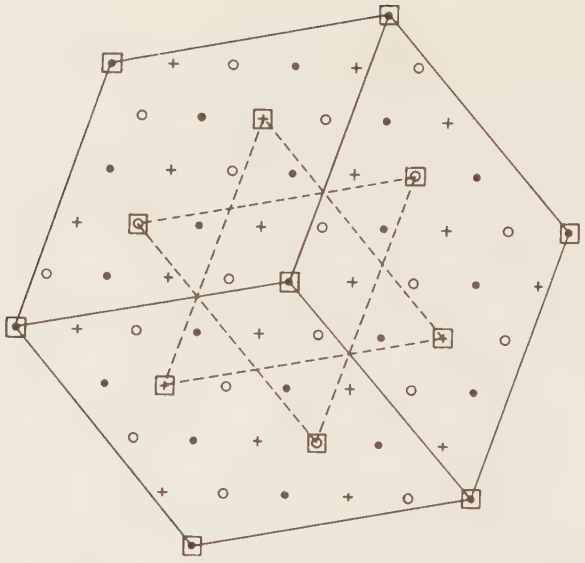


Figure 18 - Projection sur le plan (00.1) de la structure de l'oxynitrure β

• Zr à la cote 0 ; sites anioniques aux 2 cotes 3/12 et 9/12
+ Zr à la cote 1/3 ; sites anioniques aux 2 cotes 7/12 et 1/12
○ Zr à la cote 2/3 ; sites anioniques aux 2 cotes 11/12 et 5/12
□ sites anioniques vacants et axe ternaire passant par ces lacunes.

La maille rhomboédrique est représentée en pointillés. La maille hexagonale correspondante est figurée en traits pleins.

sinon il appartient au groupe d'espace R3 (degré de symétrie 3).

On peut schématiser ainsi l'ensemble des positions des atomes de l'oxynitrure β :

6 atomes d'oxygène en (6 f)

6 atomes X en (6 f)

6 atomes de zirconium en (6 f)

1 atome de zirconium en (a)

du groupe d'espace $R\bar{3}$.

Dans la maille rhomboédrique représentée (fig. 18) on a, outre les 7 mes de zirconium représentés :

2 lacunes à 3/12 et 9/12 : projection sur Zr□

3 atomes d'oxygène à 5/12 : projection sur Zr ○

3 atomes d'oxygène à 7/12 : projection sur Zr +

3 atomes X à 11/12 : projection sur Zr ○

3 atomes X à 9/12 : projection sur Zr +

Comme pour l'oxynitrure Ɣ, la structure est constituée par une série de plans perpendiculaires à l'axe ternaire et ne contenant qu'une seule sorte de sites anioniques et cationiques. La figure 19 représente la disposition des

atomes X, des atomes d'oxygène et des lacunes dans un plan (00.1) perpendiculaire à l'axe ternaire. Il n'est donc pas possible d'attribuer une position déterminée aux atomes d'oxygène dans ce groupe d'espace. Il faudrait en effet diviser par 3 le degré de symétrie par la suppression de tous les axes ternaires. L'oxynitrure β appartiendrait alors au groupe d'espace $P\bar{1}$ ou P1. Les dimensions de la maille triclinique seraient alors celles de la maille rhomboédrique décrite.

La figure 20 représente la disposition des atomes dans le même plan (00.1) quand on attribue une position déterminée aux atomes d'oxygène et d'azote.

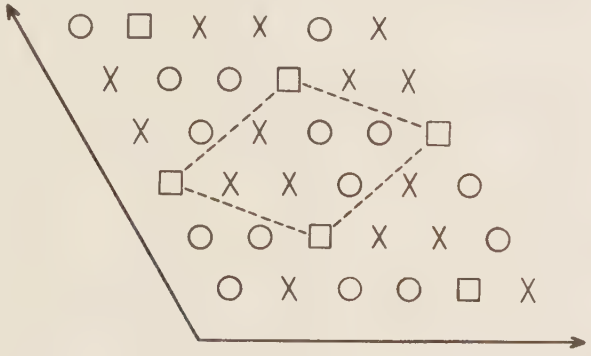


Figure 19 - Répartition des atomes X, des atomes d'oxygène et des lacunes dans un plan (00.1) de l'oxynitrure β.

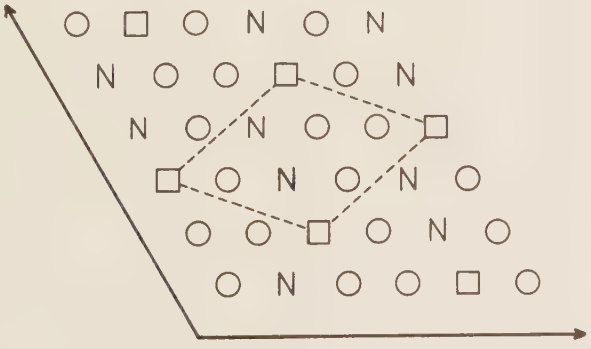


Figure 20 - Répartition des atomes d'oxygène et d'azote, et des sites anioniques vacants dans un plan (00.1) de l'oxynitrure β.

D - STRUCTURE DE L'OXYNITRURE β' (14, 22, 23)

L'oxynitrure β' le plus riche en azote (β'_0) a une composition voisine de $Zr_7O_{11}N_2$. L'interprétation du diagramme conduit à envisager une maille rhom-

boédrique. La maille hexagonale correspondante possède une arête c double de celle de l'oxynitrure β_0, l'arête a est très sensiblement égale dans les deux oxynitrures. Les paramètres de la maille hexagonale sont :

$$a = 9,560 \text{ Å} \;\#\; a_\beta \qquad c = 17,60 \text{ Å} \;\#\; 2\,c_\beta \qquad \frac{c}{2\,a} = 0,920$$

La maille rhomboédrique correspondante a pour paramètres :

$$u = 8,051 \text{ Å} \qquad \alpha = 72°48'$$

Le tableau suivant indique l'interprétation du diagramme :

d Å	ϑ	sin ϑ. 10^4 observés	sin ϑ. 10^4 calculés	hk.l
3,888	13,30	529	530,2	10.4
2,953	*17,63*	*917*	*919,6*	*12.2*
2,934	*17,75*	*929*	*930,6*	*00.6*
2,764	18,88	1047	1049,4	30.0
2,549	*20,54*	*1231*	*1229,8*	*21.4*
2,4993	20,97	1280	1280,4	11.6
2,2235	23,72	1619	1619,2	31.2
2,2147	23,82	1630	1631,85	22.3
2,1228	24,92	1776	1771,0	01.8
2,0346	26,08	1932	1929,4	13.4
2,0166	26,33	1967	1969,0	04.2
2,0095	26,43	1981	1980,0	30.6
1,9436	27,40	2118	2120,8	20.8
1,8910	28,23	2237	2241,25	32.1
1,8507	28,90	2336	2329,8	22.6
1,8097	*29,62*	*2443*	*2448,6*	*41.0*
1,8008	*29,78*	*2466*	*2470,6*	*12.8*
1,7427	30,88	2634	2629,0	32.4
1,6973	31,80	2777	2782,0	13.7
1,5921	34,18	3156	3148,2	33.0
1,5872	34,30	3176	3170,2	31.8
1,5594	35,00	3290	3290,65	24.1
1,5406	*35,49*	*3370*	*3368,4*	*42.2*
1,5383	*35,55*	*3380*	*3379,2*	*14.6*
1,5346	*35,65*	*3397*	*3401,2*	*21.10*
1,5065	36,42	3524	3520,0	04.8
1,4743	*37,35*	*3680*	*3678,4*	*24.4*
1,4659	*37,60*	*3723*	*3722,4*	*00.12*
1,4082	39,43	4034	4028,2	51.4
1,4002 à 1,3973	39,7 à 39,8	4080 à 4097	4072,0 4078,8 4100,8	11.12 33.6 13.10

Les interférences soulignées correspondent aux interférences de la zircone cubique type fluorine. Ce sont les raies d'indice (22.3), (32.1), (13,7) et (24.1) qui conduisent à décrire l'oxynitrure β' à l'aide d'une maille double de celle de l'oxynitrure β.

Le diagramme de Debye et Scherrer de l'oxynitrure β' se distingue de celui de l'oxynitrure β par trois différences essentielles :

1/ Un léger dédoublement de certaines raies fondamentales de la zircone cubique. La correspondance entre les interférences de la zircone cubique et celles des différents oxynitrures est indiquée par le tableau suivant :

"zircone cubique"	111		200	220		311		
oxynitrure γ	222		400	440		622		
oxynitrure β (sans dédoublement)	21.1	00.3	12.2	41.0	21.4	24.1	41.3	12.5
oxynitrure β' (avec dédoublement)	21.2	00.6	12.4	41.0	21.8	24.2	41.6	12.10

2/ Un affaiblissement de l'ensemble des raies supplémentaires qui peut être attribué au nombre plus faible de sites inoccupés dans l'oxynitrure β'.

3/ L'apparition de quelques raies nouvelles qui ont conduit à envisager une maille double de celle de l'oxynitrure β.

Dans l'hypothèse où l'électroneutralité du composé est réalisée localement, les atomes de zirconium placés aux sommets de la maille sont du zirconium type d (Zr_1) de l'oxynitrure γ. Ils sont entourés de quatre atomes d'azote et de deux atomes d'oxygène, les deux lacunes étant toujours placées sur l'axe ternaire. Tous les autres sites anioniques sont occupés par des atomes d'oxygène. On peut schématiser de la manière suivante les positions des atomes de l'oxynitrure :

6 atomes X en (6 f)

3 × 6 atomes d'oxygène en (6 f)

2 atomes d'oxygène en (2 c)

6 atomes de zirconium en (6 f)

1 atome de zirconium en (b)

1 atome de zirconium en (a)

du groupe d'espace $R\bar{3}$.

Certains atomes de zirconium au milieu de la maille ne sont entourés que d'atomes d'oxygène, comme dans la zircone pure ; ce fait permettrait d'expliquer la distorsion de la maille selon l'axe ternaire.

Comme nous l'avons indiqué on peut très probablement envisager un passage continu dans le diagramme d'équilibre entre les oxynitrures β et β' à température moyenne. L'oxynitrure contenant 25 % de nitrure semble effectivement présenter une structure déformée par rapport aux oxynitrures β et β'.

En conclusion, les structures des trois oxynitrures de zirconium déri-

vent de celle de la zircone par formation et répartition ordonnée de lacunes dans le réseau des anions.

Les phases nouvelles du diagramme ternaire Zr - O - N que nous avons étudiées étudiées sont des solutions solides de zircone dans ces trois composés.

Remarque I

Nous avons donné des structures des oxynitrures γ, β et β' une description idéalisée qui ne tient pas compte de la distorsion du réseau par rapport à l'édifice cubique type fluorine, distorsion due aux sites anioniques vacants et à la différence de longueur de liaison Zr - O et Zr - N.

En particulier, le calcul des facteurs de structure montre qu'il ne serait pas possible sans cette distorsion de rendre compte de la présence dans le diagramme de l'oxynitrure β, des raies hk.l telle que $l = 2n + 1$.

Remarque II

La mesure du paramètre de l'oxynitrure γ_0 permet de calculer une longueur moyenne de la liaison Zr - X

$$d_{Zr-X} = 2,194 \text{ Å}$$

Par comparaison avec la longueur moyenne de la liaison Zr - O dans la zircone, on peut évaluer une longueur moyenne de la liaison non métallique zirconium-azote, et par suite un rayon ionique de l'azote trivalent dans les oxynitrures de zirconium ; on peut estimer qu'il est inférieur de 0,03 A à celui de l'oxygène.

Il est important de remarquer que l'on n'atteint ainsi qu'une valeur du rayon pour un ion azote trivalent de coordination 4, liée à la structure fluorine lacunaire dans le réseau des anions. Les mesures que nous avons effectuées dans l'oxynitrure d'aluminium γ, spinelle lacunaire dans le réseau des cations, montrent que dans cette structure le rayon de l'azote est supérieur à celui de l'oxygène.

NOTE

Les recherches décrites dans le chapitre IV de notre travail nous avaient conduit à envisager les oxynitrures de zirconium comme des phases intermédiaires d'un système formé entre la zircone et un nitrure non métallique Zr_3N_4. Ce composé était alors inconnu.

Dans un travail récemment publié (39), R. Juza, A. Rabenau et I. Nitschke ont réussi à préparer pour la première fois le nitrure Zr_3N_4. Ce composé brun ne présente pas de conductibilité de type métallique. Il est hydrolysable et se décompose au-dessus de 700°C.

On rencontre donc une décroissance continue de la stabilité thermique dans la série :

$$ZrO_2 - Zr_7O_{11}N_2 - Zr_7O_8N_4 - Zr_2ON_2 - Zr_3N_4$$

CHAPITRE V

REMARQUES SUR LE MODE DE LIAISON DANS LA STRUCTURE DES OXYNITRURES ÉTUDIÉS

Nous avons décrit au cours des précédents chapitres le mode de formation et certaines propriétés de différents oxynitrures. Trois systèmes se sont avérés particulièrement caractéristiques : les systèmes Al - O - N, Ti - O - N et Zr - O - N. La mesure des distances interatomiques dans les composés formés et l'évaluation sommaire de leur conductibilité nous avaient fourni quelques renseignements sur les modes de liaison dans ces substances.

Dans le but de préciser nos connaissances sur ce point, nous avons d'une part fait appel à la technique de spectroscopie infra-rouge et d'autre part comparé les oxynitrures aux oxycarbures correspondants.

Nous exposerons nos résultats dans ce chapitre qui comprendra trois parties :

1/ l'étude des phases mixtes oxyde-carbure d'aluminium, titane et zirconium

2/ l'étude par spectrométrie infra-rouge des oxynitrures d'aluminium, titane et zirconium

3/ quelques conclusions sur le mode de liaison dans les oynitrures étudiés

A - ETUDE DES PHASES MIXTES OXYDE-CARBURE D'ALUMINIUM, TITANE ET ZIRCONIUM

1/ Phases mixtes oxyde-carbure d'aluminium

Il n'existe qu'un seul carbure d'aluminium : Al_4C_3. Comme le nitrure d'aluminium AlN, ce carbure ne présente pas de caractère métallique. Il peut être considéré comme dérivant du méthane, comme le nitrure dérive de l'ammoniac. Son hydrolyse conduit d'ailleurs au méthane comme celle du nitrure conduit à l'ammoniac.

La réaction à l'état solide entre le carbure et l'oxyde d'aluminium donne naissance à deux composés qui sont des phases stables du diagramme d'équilibre : Al_2OC et Al_4O_4C (34). Ces deux composés ne présentent pas le caractère métallique. L'oxycarbure Al_2OC est hexagonal. Sa structure dérive de celle du nitrure AlN par substitution d'un atome de carbone et d'un atome d'oxygène à deux atomes d'azote. On notera qu'à la fois du point de vue rayon atomique et du point de vue électronégativité l'azote est intermédiaire entre le carbone et l'oxygène.

L'oxycarbure Al_4O_4C est orthorhombique. Sa structure est constituée de tétraèdres AlO_3C liés entre eux par les sommets et les arêtes. La coordination autour du carbone est approximativement octaédrique.

Malgré l'analogie chimique signalée entre le nitrure et le carbure d'aluminium, il n'existe donc pas d'analogie structurale entre oxynitrures et oxycarbures :

1/ Alors que les oxynitrures γ et δ correspondaient à une stabilisation des formes γ et δ de l'alumine par l'azote, il n'existe pas de phase analogue dans les systèmes oxyde-carbure.

2/ En dépit de l'analogie structurale de l'oxycarbure Al_2OC et du nitrure AlN, l'oxycarbure Al_4O_4C et l'oxynitrure X qui se correspondent du point de vue de leur composition (Al_2O_3 - Al_2OC et Al_2O_3 - 2 AlN) ont des structures différentes.

2/ Phases mixtes oxyde-carbure de titane

Le carbure de titane est comme le nitrure un composé de type métallique. Nous l'avons préparé par action du carbone sur le rutile à haute température.

Le système TiO_2 - TiC a été étudié par réaction à l'état solide entre l'oxyde et le carbure. Les échantillons mélangés intimement par broyage subissent un chauffage de quelques minutes au four à image en atmosphère d'argon. Puis ils sont étudiés par analyse aux rayons X et le carbone et l'oxygène sont dosés. Les dosages de carbone sont effectués par oxydation des échantillons par l'oxygène. Les gaz de combustion sont convertis en anhydride carbonique par passage sur du permanganate de potassium. L'anhydride carbonique obtenu est absorbé par la potasse et dosé volumétriquement. L'oxydation conduit au rutile et la quantité d'oxygène est obtenue par différence. Les résultats du dosage sont résumés dans le tableau ci-après.

Les seules phases contenant du carbone sont de type NaCl. Elles se rattachent l'une au protoxyde TiO (a = 4,182 Å), l'autre au carbure TiC (a = 4,328 Å). La phase de type TiC devient de plus en plus lacunaire à mesure que l'on s'éloigne du carbure. Son paramètre cristallin diminue depuis a = 4,328 Å jusqu'à a = 4,225 Å. La présence de lacunes dans le réseau cationique se traduit par un affaiblissement relatif de la raie (111) du diagramme de Debye et Scherrer par rapport à la raie (200). Nous avons évalué l'écart à la stoechiométrie d'un échantillon TiO_xC_y de type TiC par la valeur de $\delta_0 = x + y - 1$.

Les différences essentielles pour les réactions à l'état solide entre TiO_2 et TiN d'une part, TiO_2 et TiC d'autre part sont :

1/ Dans le système TiO_2 - TiC, l'élimination simultanée du carbone et de l'oxygène sous forme d'oxyde de carbone.

2/ Le fait que les seules phases mixtes oxyde-carbure de titane sont de type TiO ou TiC.

Mais les différentes phases ternaires TiO_xC_y et TiO_xN_y possèdent le caractère commun de ne pas correspondre à un degré d'oxydation déterminé du titane, de l'azote et du carbone, et de présenter un caractère métallique plus ou moins accentué.

3/ Phases mixtes oxyde-carbure de zirconium

La réaction à l'état solide entre la zircone et le carbure de zirconium

% TiC des mélanges TiO_2 - TiC	Phases en présence	Composition de l'échantillon	$\delta_0 = x + y - 1$ dans les phases TiO_xC_y de type TiC
18	type Ti_2O_3	$TiO_{1,445}C_{0,012}$	
27	type Ti_2O_3		
	" TiO a = 4,206 Å		
	" TiC a = 4,225 Å		
33	type Ti_2O_3		
	" TiC a = 4,227 Å		
36	type Ti_2O_3		
	" TiC a = 4,254 Å		
58	type TiC a = 4,254 Å	$TiO_{0,73}C_{0,42}$	0,15
59	" TiC a = 4,274 Å	$TiO_{0,68}C_{0,44}$	0,12
61,5	" TiC a = 4,294 Å	$TiO_{0,62}C_{0,47}$	0,09
68	" TiC a = 4,304 Å	$TiO_{0,49}C_{0,55}$	0,04
81	" TiC a = 4,314 Å	$TiO_{0,27}C_{0,75}$	0,02
100	" TiC a = 4,328 Å	TiC	0

a été peu étudiée. Au contraire, l'action du carbone sur la zircone a fait l'objet de plusieurs publications (35, 36). Les phases ternaires qui se forment au cours de cette réaction sont de type métallique : leur structure dérive de celle du zirconium α ou de celle du carbure ZrC. Il n'existe pas de composé défini.

Remarque sur les oxycarbures et oxynitrures de zirconium de type zircone cubique

Nous avons pu préparer un autre oxynitrure de zirconium dans des conditions totalement différentes. Le zirconium métal est obtenu sous un état très divisé comme résidu d'attaque par l'eau régale du zirconium laminé. Ce zirconium divisé retient de l'hydrogène à l'état non combiné. Celui-ci a été mis en évidence par chauffage à 800°C en atmosphère neutre : on observe alors la formation d'hydrure de zirconium en quantités importantes. Par chauffage de ce zirconium à 600°C en différentes atmosphères, on observe les phénomènes suivants :

a) en atmosphère d'oxygène : inflammation avec formation de zircone monoclinique

b) en atmosphère d'azote : formation de nitrure de zirconium

c) en atmosphère d'azote contenant des traces d'oxygène : inflammation du zirconium donnant naissance à un mélange en proportions variables de zircone monoclinique, de nitrure et d'une phase de structure voisine de celle de la zircone cubique. Cette phase correspond à un oxynitrure de zirconium, mais nous n'avons pu déterminer avec certitude sa composition.

Nous avons obtenu un résultat analogue par oxydation ménagée de nitrure de zirconium à 950°C sous pression réduite d'air confiné (fig. 21).

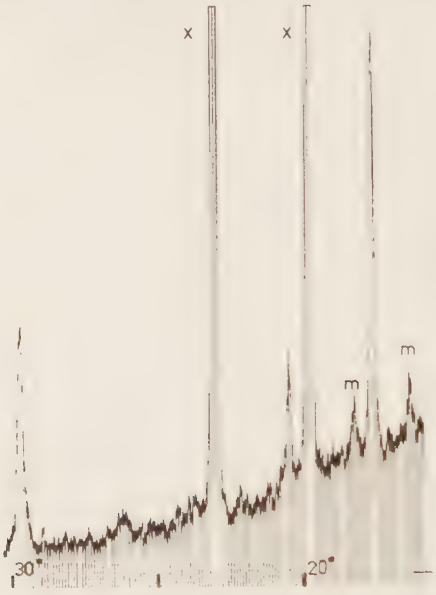


Figure 21 - Diagramme de Debye et Scherrer du produit de l'oxydation ménagée de ZrN sous pression réduite d'air confiné.

m = ZrO_2 monoclinique

X = nitrure ZrN

Ces résultats sont à rapprocher d'une observation récemment effectuée par Guerlet (37), sur la formation d'un oxycarbure ZrO_2C obtenu par action de l'anhydride carbonique sur le carbure de zirconium entre 450°C et 600°C. L'étude cinétique de la réaction effectuée par thermogravimétrie met en évidence une augmentation de poids correspondant à la fixation de deux atomes d'oxygène pour une molécule de carbure ZrC. La structure de cet oxycarbure est celle de la zircone quadratique. Mais les paramètres cristallins sont nettement plus élevés que ceux de ce composé :

ZrO_2C : a = 5,109 Å c = 5,183 Å $\frac{c}{a}$ = 1,014

v = 135,3 Å^3

ZrO_2 quadratique (Stocker) (38) :

a = 5,085 Å c = 5,166 Å $\frac{c}{a}$ = 1,016

v = 133,6 Å^3

Par chauffage en atmosphère d'anhydride carbonique, au-dessus de 600°C, cet oxycarbure se transforme en zircone monoclinique avec élimination de carbone sous forme d'oxyde de carbone. L'oxycarbure est au contraire

stable en atmosphère d'argon et n'est alors décomposé qu'à haute température.

B - ETUDE PAR SPECTROMETRIE INFRA-ROUGE DES OXYNITRURES D'ALUMINIUM, TITANE ET ZIRCONIUM

Si une lumière possédant un spectre continu traverse une substance, le rayonnement transmis a perdu son caractère de continuité et présente des bandes d'absorption caractéristiques du milieu transparent. Ces bandes correspondent à des fréquences liées à celles des mouvements propres des particules ou groupements de la substance étudiée.

Les oxydes et nitrures qui nous intéressent présentent un réseau tridimensionnel indéfini dans lequel on ne peut isoler ni molécules ni groupement fonctionnel particulier. Les fréquences d'absorption correspondent aux différents modes de vibration des atomes autour de leur position d'équilibre. Elles sont fonction :

- d'une part des masses des atomes composant la substance : il y a donc sous ce rapport peu de différence entre oxyde et nitrure d'un même métal

- d'autre part de la constante de rappel de l'équation du mouvement qui dépend de l'énergie de la liaison, de sa longueur, de la structure et en particulier de la coordination.

1/ Oxydes. Les spectres des oxydes Al_2O_3, TiO_2 et ZrO_2 présentent un ensemble de bandes d'absorption dans la région 1000 - 300 cm^{-1} (fig. 22 a, b et c).

Au contraire les spectres des sous-oxydes de titane et de vanadium qui doivent être considérés comme des composés de type métallique présentent essentiellement dans cette région une décroissance continue de la transmission.

2/ Nitrures. Le spectre du nitrure AlN présente une nette bande d'absorption (fig. 23).

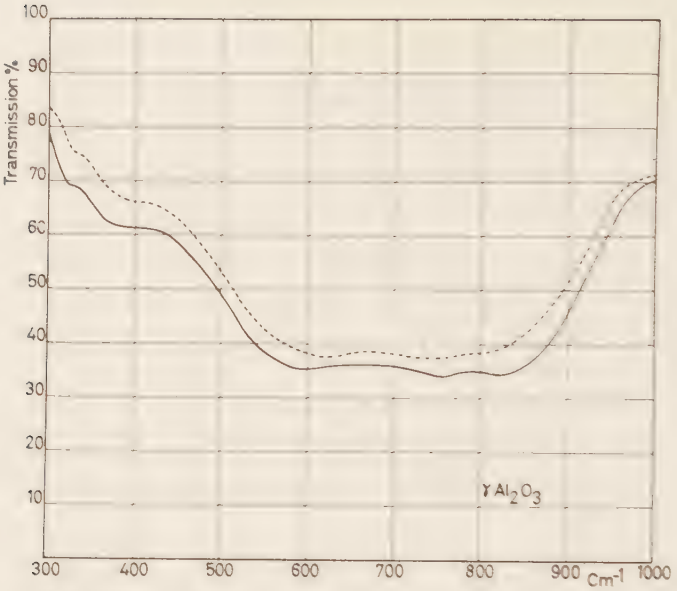
Au contraire les spectres des autres nitrures ne présentent qu'une décroissance continue de la transmission (fig. 24 a et b).

3/ Oxynitrures. Nous avons étudié l'oxynitrure caractéristique dans chacun des 3 systèmes considérés. Le spectre de l'oxynitrure γ d'aluminium est semblable à ceux de l'oxyde et du nitrure (fig. 23). Le spectre de l'oxynitrure γ de zirconium est analogue à celui de la zircone et se distingue totalement de celui du nitrure (fig. 25). Le spectre de l'oxynitrure H de titane est semblable à celui du nitrure TiN et très différent de celui du rutile (fig. 26).

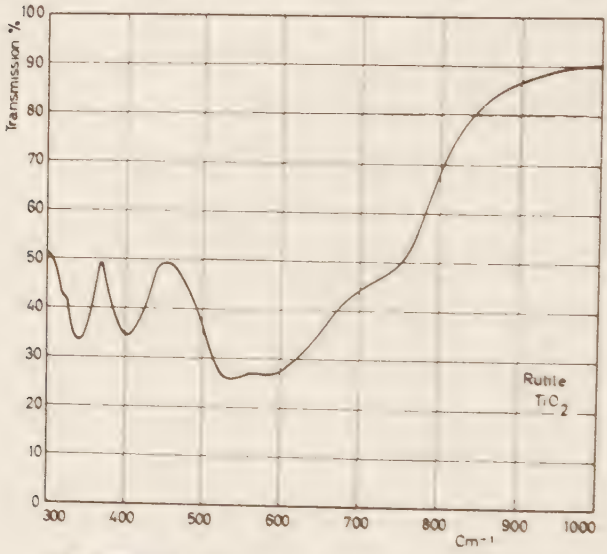
Les résultats obtenus par spectrométrie infra-rouge confirment donc pleinement les résultats précédents obtenus par mesure des distances interatomiques et évaluation des conductibilités :

- Phases de type métallique : spectre traduisant une décroissance de la transmission : oxynitrures de titane, nitrures de zirconium et de titane.

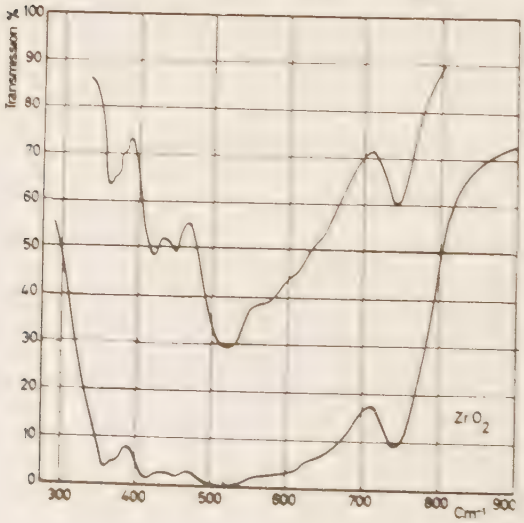
- Phases de type non métallique : spectre constitué de bandes d'absorption nettes : oxydes, oxynitrures d'aluminium et de zirconium, nitrure d'aluminium.



Spectre infra-rouge de Al_2O_3 γ



Spectre infra-rouge de TiO_2 rutile



Spectre infra-rouge de ZrO_2

Figure 22 -

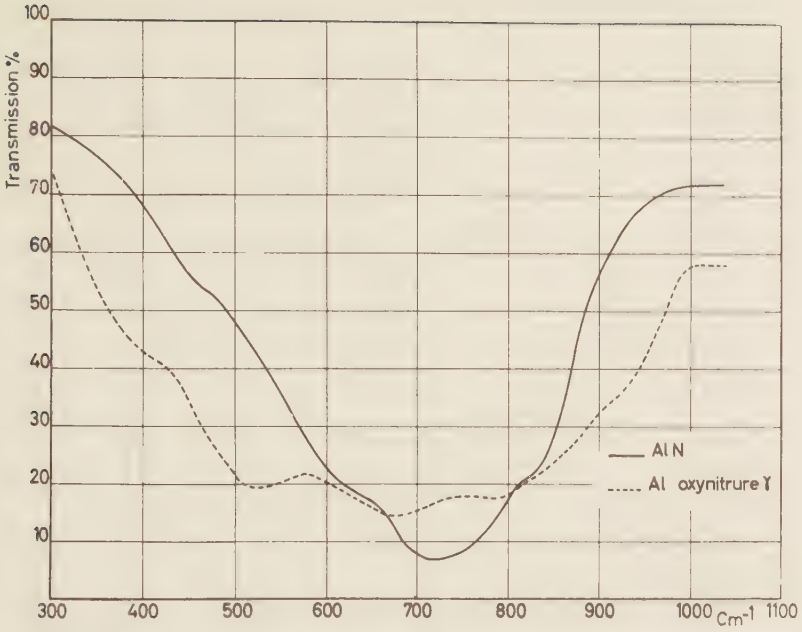


Figure 23 - Spectres infra-rouges du nitrure d'aluminium AlN et de l'oxynitrure γ d'aluminium.

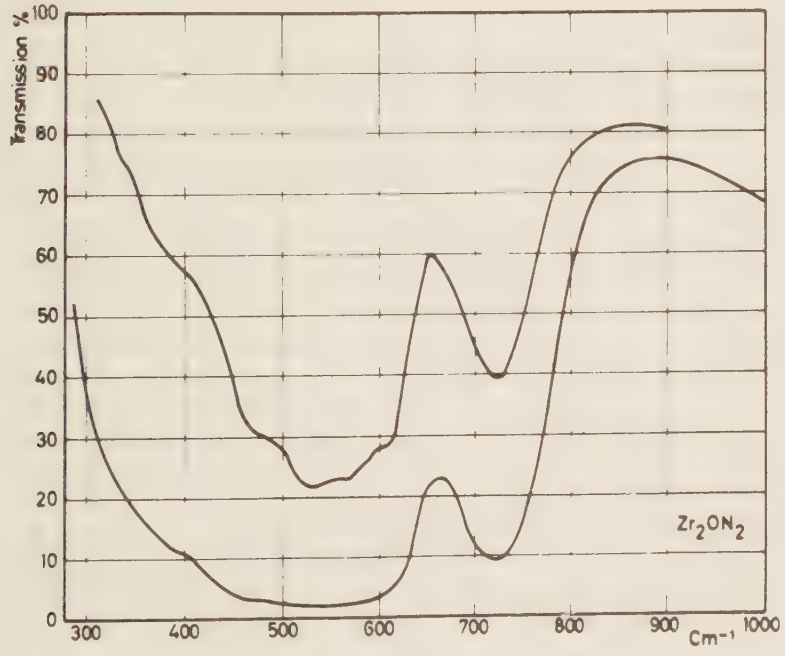


Figure 25 - Spectre infra-rouge de l'oxynitrure γ de zirconium.

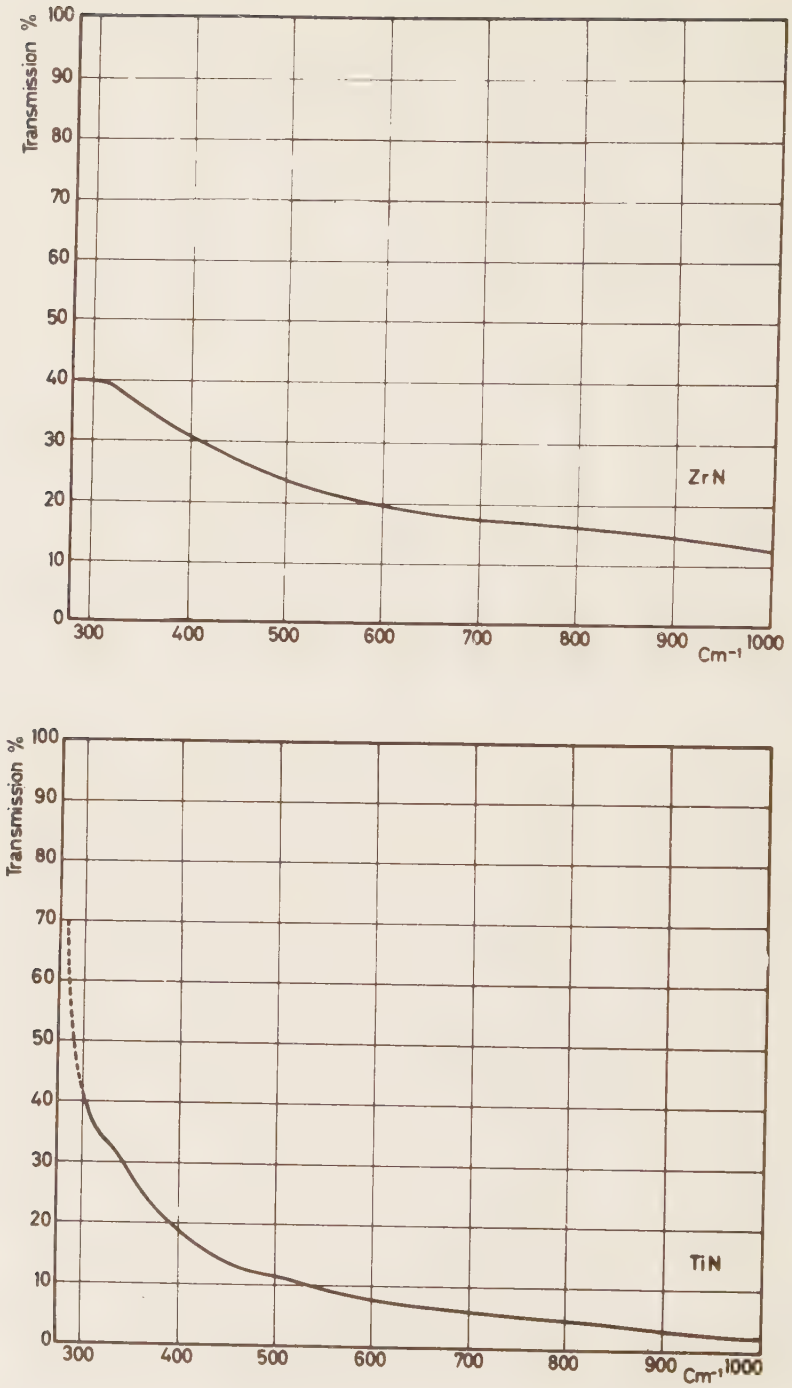


Figure 24 - Spectres infra-rouges des nitrures de zirconium et de titane.

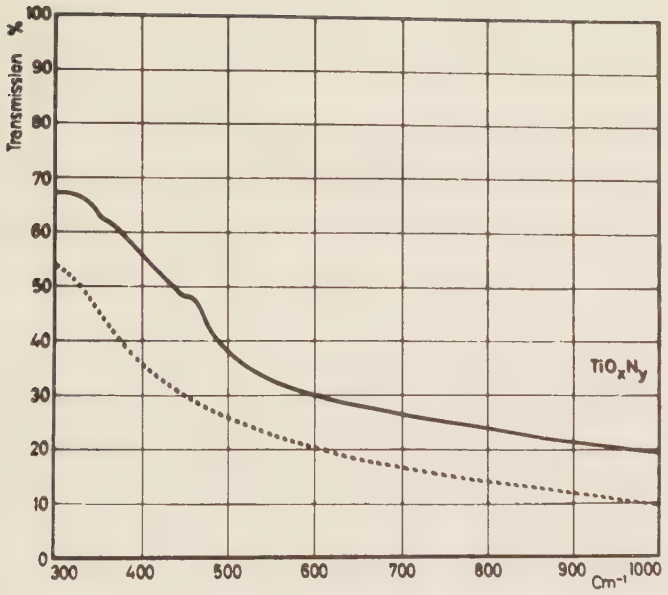


Figure 26 - Spectre infra-rouge de l'oxynitrure H de titane.

C - QUELQUES CONCLUSIONS SUR LE MODE DE LIAISON DANS LES OXYNITRURES

L'ensemble des propriétés que nous avons décrites nous permettent de donner quelques conclusions sur le mode de liaison dans les oxynitrures :

L'aluminium possède un oxyde et un nitrure définis et sans caractère métallique. Il donne des oxynitrures où l'atome de métal, l'oxygène et l'azote sont à leur degré d'oxydation normal. Il en est de même pour le germanium.

Le titane présente à côté d'un oxyde de type ionique une série de sous-oxydes à caractère métallique plus ou moins accentué, et d'autre part un nitrure métallique. Les oxynitrures présentent un caractère métallique croissant avec la teneur en azote. Il en est de même pour le vanadium.

Le zirconium ne possède qu'un oxyde ZrO_2 qui est de type ionique mais deux nitrures, l'un métallique ZrN, l'autre non métallique Zr_3N_4. Il existe deux type d'oxynitrures de zirconium :

- la phase Zr(ON) de type NaCl signalée au chapitre II qui possède le caractère métallique de ZrN

- les oxynitrures intermédiaires entre la zircone et le nitrure Zr_3N_4 et qui présentent des caractères voisins de ceux d'aluminium et de germanium.

CONCLUSION

Nous pouvons résumer les principales conclusions de notre travail de la manière suivante :

1/ Nous avons étudié les réactions à l'état solide en atmosphère neutre entre plusieurs oxydes réfractaires et les nitrures correspondants. La réaction entre l'oxyde et le nitrure de titane commence aux environs de 1000°C. Il se forme plusieurs phases mixtes TiO_xN_y dont les structures sont analogues à celles des sous-oxydes de titane TiO, Ti_2O_3, Ti_3O_5 et Ti_5O_9. De la même manière, dans les systèmes V_2O_5 - VN on observe la formation de phases mixtes VO_xN_y dont les structures sont celles des sous-oxydes de vanadium V_2O_3 , V_3O_5 et VO_2. Dans ces deux exemples, la possibilité de formation de phases intermédiaires mixtes dépend donc de l'existence d'oxydes inférieurs dans le diagramme binaire métal-oxyde. Les phases formées peuvent être considérées comme des solutions solides d'azote dans la structure des sous-oxydes. Ces phases présentent une conductibilité électrique élevée de l'ordre de grandeur de celles des sous-oxydes correspondants et croissant avec la teneur en azote.

L'alumine et le nitrure d'aluminium réagissent à partir de 1600°C. Il se forme alors un oxynitrure γ de structure spinelle et un oxynitrure δ de structure type alumine δ. Dans le système oxyde-nitrure de germanium, il se forme une phase mixte dont la structure est de type rutile (forme métastable de l'oxyde de germanium). Dans ces deux systèmes on observe donc une stabilisation par l'azote des formes métastables de l'oxyde. Les oxynitrures obtenus ne présentent pas de caractère métallique.

Les structures des phases mixtes formées dans les systèmes envisagés ont des structures dérivant soit de celles des formes métastables de l'oxyde, soit de celles des sous-oxydes.

2/ Nous avons étudié l'action de l'ammoniac sur les oxydes réfractaires. L'action de l'ammoniac sur l'oxyde TiO_2 conduit à la formation du nitrure de titane TiN. Il en est de même avec l'oxyde de vanadium, l'oxyde de niobium et d'une manière générale avec les oxydes facilement réduits par l'hydrogène.

L'action de l'ammoniac sur l'alumine à basse température (1000°C) conduit à la formation du nitrure d'aluminium. A haute température (au-dessus de 1600°C) elle conduit à la formation des oxynitrures γ et δ précédemment signalés. L'étude du diagramme d'équilibre Al_2O_3 - AlN montre en effet que ces oxynitrures ne sont stables qu'à haute température : au-dessous de 1600°C, les seules phases présentes dans le système sont l'oxyde et le nitrure d'aluminium.

L'action de l'ammoniac sur la zircone ne conduit en aucun cas au nitrure de zirconium. Il se forme suivant la température différents oxynitrures : β, β' et γ.

3/ Nous avons déterminé les propriétés essentielles, la composition, et la structure de ces oxynitrures de zirconium.

Ces oxynitrures ne présentent pas le caractère métallique du nitrure ZrN. Ce phénomène est confirmé par la mesure des distances métal-élément non métallique dans les structures de l'oxyde, des oxynitrures et du nitrure de zirconium. Les oxynitrures de zirconium ne sont pas stables en atmosphère neutre, ils se décomposent en zircone et nitrure ZrN. En atmosphère d'ammoniac, ils sont thermiquement d'autant moins stables que leur teneur en azote est plus élevée.

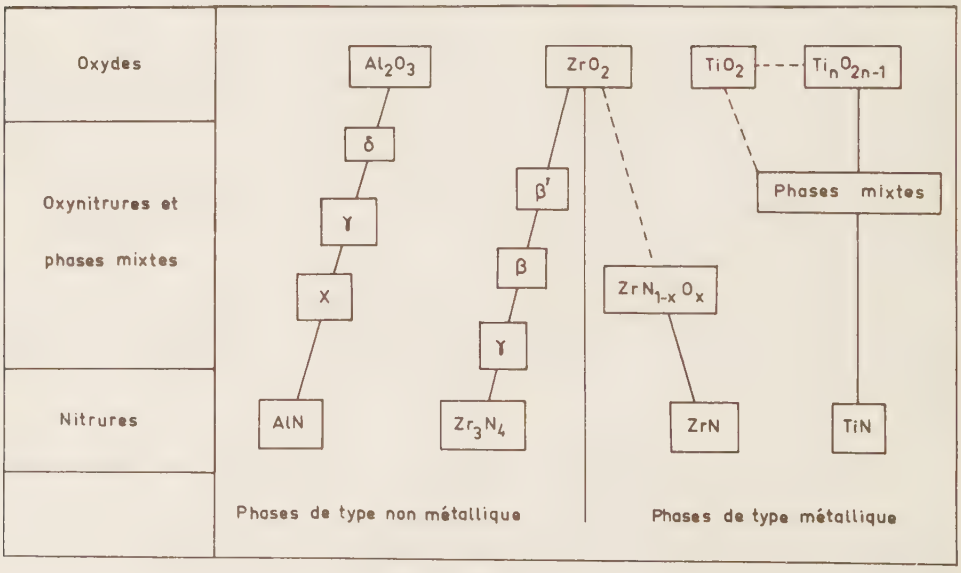
Leur composition peut être déterminée par dosage radiocristallographique des produits de leur décomposition et par dosage chimique de l'azote. On peut les considérer comme dérivant respectivement des composés :

$$Zr_7O_{11}N_2\ (\beta'),\quad Zr_7O_8N_4\ (\beta),\quad Zr_2ON_2\ (\gamma).$$

Ils ne constituent donc pas des phases stables du système ZrO_2 - ZrN. Dans le diagramme ternaire Zr - O - N leurs points représentatifs se situent sur la droite joignant les points représentatifs de l'oxynitrure ZrO_2 et d'un nitrure non métallique $ZrN_{4/3}$.

Les structures des trois oxynitrures de zirconium dérivent de la structure de type fluorine de la zircone.

4/ Nos conclusions essentielles sur les modes de liaison prédominant dans les phases nouvelles préparées peuvent être résumées par le tableau suivant :



BIBLIOGRAPHIE

(1) A.M. LEJUS - Thèse Paris 1964 - Revue des Hautes Températures et des Réfractaires, Tome *1*, 53-95, (1964).

(2) H.J. STOCKER - Thèse Paris 1960 - Annales de Chimie (1960).

(3) F. DACHILLE, R. ROY - Bull. Am. Cer. Soc. *41*, 225, (1962).

(4) S. ANDERSSON, B. COLLEN, U. KUYLENSTIERNA et A. MAGNELI - Acta Chem. Scand. *11*, 1641, (1957).

(5) G. ANDERSSON - Acta Chem. Scand. *8*, 1599, (1954).

(6) M. PEREZ Y JORBA - Thèse Paris 1962 - Annales de Chimie 13e série Tome 7, (1962).

(7) J. LEFEVRE - Thèse Paris 1963 - Annales de Chimie 13e série Tome 7, (1962).

(8) R. COLLONGUES, J. LEFEVRE, M. PEREZ Y JORBA, F. QUEYROUX - Bull. Soc. Chim. Fr. 149, (1962).

(9) C.E. CURTISS, L.M. DONEY et J.R. JOHNSON - J. Am. Ceram. Soc. *37*, 458, (1954).

(10) A.M. LEJUS, J. THERY, J.C. GILLES et R. COLLONGUES - Compt. Rend. *257*, 157, (1963).

(11) R. COLLONGUES - L'Industrie Nationale Juil. Sept. 1960, p. 73.

(12) R. COLLONGUES et F. LEPRINCE-RINGUET - Bull. Soc. Chim. Fr. 522, (1962).

(13) F. GALTIER, F. LEPRINCE-RINGUET, J. REBOUX, R. COLLONGUES et G. CHAUDRON - Compt. Rend. *255*, 2539, (1962)

(14) R. COLLONGUES, J.C. GILLES et A.M. LEJUS - Bull. Soc. Chim. Fr. 2113, (1962). Corrosion et Anticorrosion *12*, 199, (1964).

(15) P. BLUM et Ph. GUINET - Compt. Rend. *253*, 1061, (1961).

(16) L.M. FOSTER et G. LONG - J. Am. Ceram. Soc. *44*, 255, (1961).

(17) A.M. LEJUS - Bull. Soc. Chim. Fr. 2123, (1962).

(18) WYSS - Ann. Chim. *12*, 215, (1948).

(19) BELJAKOVA, KOMAR et MICHOILOV - Metallurg. *14*, 23, (1939).

(20) NEWBERRY et PRING - Proc. Roy. Soc. *92*, 276, (1916).

(21) N. SCHONBERG - Acta Chem. Scand. *8*, 208, (1954).

(22) J.C. GILLES et R. COLLONGUES - Compt. Rend. *254*, 1084, (1962).

(23) J.C. GILLES - Bull. Soc. Chim. Fr. 2118, (1962). Corrosion et Anticorrosion *12*, 15, (1964).

(24) R. JUZA et W. GIEREN - Naturwissenshaften *43*, 225, (1956).

(25) R. JUZA, W. GIEREN et J. HAUG - Z. Anorg. Chem. *300*, 61 (1959).

(26) R. JUZA, H.H. WEBER et E. MEYER-SIMON - Z. Anorg. Chem. *273*, 48, (1953).

(27) J. LEFEVRE, R. COLLONGUES et M. PEREZ Y JORBA - Compt. Rend. *249*, 2329, (1959).

(28) M. PEREZ Y JORBA, R. COLLONGUES et J. LEFEVRE - Compt. Rend. *249*, 1237, (1959).

(29) W.H. ZACHARIASEN - Norsk. Geol. Tidsskr. *9*, 310, (1926).

(30) L. PAULING et M.D. SHAPPELL - Z. Kristallogr. Mineralog. Petrog. *75*, 128, (1930).

(31) J. LEFEVRE, G. BRAUER et H. BAERNIGHAUSEN - Bull. Soc. Fr. Mineral. et Cristall. *84*, 328, (1961).

(32) N.C. BAENZIGER, H.A. EICK, H.S. SCHULDT et L. EYRING - J. Am. Chem. Soc. *83*, 2219, (1961).

(33) A. GEORGE CHASE - Acta Cristall. *15*, 91, (1962).

(34) L.M. FOSTER, G. LONG et M.S. HUNTER - J. Am. Ceram. Soc. *39*, 1, (1956).

(35) C.H. PRESCOTT - J. Am. Chem. Soc. *48*, 2534, (1926).

(36) F. LEPRINCE-RINGUET. A.M. LEJUS et R. COLLONGUES - Compt. Rend. *258*, 221, (1964).

(37) J.P. GUERLET et P. LEHR - Mémoire Scientifique de la Revue de Métallurgie - *62*, 151, (1965).

(38) J. STOCKER et R. COLLONGUES - Compt. Rend. *244*, 83, (1957).

(39) R. JUZA, A. RABENAU et I. NITSCHKE - Z. Anorg. allg. chem. *332*, 1, (1964).

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

"APPLICATION DE LA DIFFRACTION DES NEUTRONS A L'ETUDE DES PHENOMENES D'ORDRE EN CHIMIE MINERALE"

Vu et approuvé :
Paris, le 11 Mars 1965
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
M. ZAMANSKY

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
J. ROCHE

IMPRIMERIE LOUIS-JEAN
Ouvrages scientifiques
TYPO-OFFSET
GAP (Hautes-Alpes)
Dépôt légal n° 147
1965